



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Off nl gungsschrift
10 DE 197 30 975 A 1

51 Int. Cl.⁶
H 01 L 21/301
H 01 L 21/20
H 01 L 21/762
H 01 L 27/12
H 01 L 31/0352

21 Aktenzeichen: 197 30 975.5
22 Anmeldetag: 18. 7. 97
43 Offenlegungstag: 7. 1. 99

DE 197 30 975 A 1

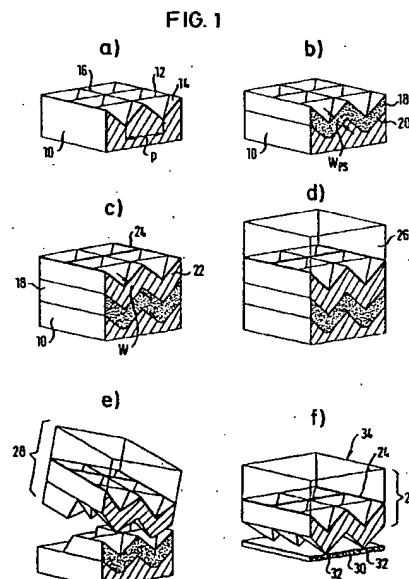
- 66 Innere Priorität:
197 27 791.8 30. 06. 97
- 71 Anmelder:
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V., 80539 München, DE
- 74 Vertreter:
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80538 München
- 72 Erfinder:
Brendel, Rolf, Dr., 71254 Ditzingen, DE
- 56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:
- | | |
|----|---------------|
| DE | 196 21 144 A1 |
| DE | 195 22 539 A1 |
| DE | 43 42 764 A1 |
| DE | 35 02 218 A1 |
| US | 53 18 676 |
| US | 52 34 539 |
| US | 43 22 571 |
| EP | 07 86 801 A1 |
| EP | 07 79 650 A2 |

EP 07 67 486 A2
EP 07 57 377 A2
EP 01 08 897 A1

KLUMPPA., et.al.: Anisotropic etching for
optical gratings. In: Sensors and Actuators
A 51, 1995, S.77-80;
BHATNAGAR,Y.K., NATHAN,A.: On pyramidal
protrusions in anisotropic etching of {100}
silicon. In: Sensors and Actuators A.36, 1993,
S.233-240;
OULES,C., et.al.: Silicon on Insulator Structures
Obtained by Epitaxial Growth of Silicon over
Porous Silicon. In: J. Electrochem. Soc.,
Vol.139, No.12, Dec. 1992, S.3595-3599;
ZHANG,Fuzu, et.al.: Large Area, Concentrator
Buried Contact Solar Cells. In: IEEE Transactions
On Electron Devices, Vol.42, No.1, Jan. 1995,
S.144-149;
MORRIS,J., et.al.: Absorption enhancement in
hydrogenated amorphous silicon-based solar
cells. In: J. Appl. Phys. 67 (2), 15. Jan. 1990,
S.1079-1087;
LANDIS,Geoffrey A.: A Process Sequence For
Manufacture Of Ultra-Thin, Light-Trapping
Sillicon Solar Cells. In: Solar Cells, 29,
1990, S.257-266;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Verfahren zur Herstellung von schichtartigen Gebilden auf einem Substrat, Substrat sowie mittels des
Verfahrens hergestellte Halbleiterbauelemente
- 57 Ein Verfahren zur Herstellung von schichtartigen Gebil-
den, bei dem auf oder aus einem, beispielsweise aus mo-
nokristallinem p-Typ oder n-Typ Si bestehenden Substrat
eine Hohlräume aufweisende, vorzugsweise poröse Ma-
terialschicht erzeugt wird und daraufhin das schichtartige
Gebilde oder ein Teil davon auf die Hohlräume aufweisen-
de oder poröse Materialschicht aufgebracht wird zeichnet
sich dadurch aus, daß das schichtartige Gebilde oder ein
Teil davon unter Anwendung der Hohlräume aufweisen-
den oder porösen Schicht als Sollbruchstelle durch die Er-
zeugung einer mechanischen Spannung innerhalb der
Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht oder an
einer Grenzfläche der Hohlräume aufweisenden oder po-
rösen Schicht vom Substrat getrennt wird. Auf diese Wei-
se können neuartige Substrate sowie Halbleiterbauele-
mente wie Photozellen, Strahlungsdetektoren und Flach-
feldbildschirme kostengünstig erzeugt werden.



DE 197 30 975 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schichtartigen Gebilden, bei dem auf oder aus einem, beispielsweise aus monokristallinen p-Typ oder n-Typ Si bestehenden Substrat, eine Hohlräume aufweisende, vorzugsweise poröse Materialschicht erzeugt wird und daraufhin das schichtartige Gebilde oder ein Teil davon auf die Hohlräume aufweisende oder poröse Materialschicht aufgebracht wird. Sie betrifft weiterhin verschiedene Substrate, die sich durch dieses Verfahren erzeugen lassen und neuartige Halbleiterbauelemente, die sich unter Anwendung der erfindungsgemäßen Substrate herstellen lassen.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist aus mehreren Schriften bekannt.

Beispielsweise wird in der europäischen Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 0 528 229 A1 ein Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterkörpers beschrieben, bei dem ein Siliziumsubstrat porös gemacht wird, eine nicht poröse, monokristalline Siliziumschicht auf dem porösen Siliziumsubstrat bei einer ersten Temperatur gebildet wird und bei dem eine Oberfläche der nicht porösen monokristallinen Siliziumschicht an ein zweites Substrat gebondet wird, das an seiner Oberfläche ein isolierendes Material aufweist. Danach wird die poröse Siliziumschicht durch ein chemisches Ätzverfahren entfernt und es wird dann eine weitere monokristalline Siliziumschicht auf die erstgenannte nicht poröse monokristalline Siliziumschicht durch ein Epitaxie-Verfahren bei einer zweiten Temperatur aufgewachsen.

Sinn dieses Verfahrens ist es, monokristallines Silizium auf einem beliebigem Substrat aufwachsen zu können. Das Verfahren ist jedoch relativ kompliziert, da die poröse Siliziumschicht weggeätzt werden muß. Ähnliche Verfahren gehen auch aus den europäischen Patentschriften mit den Veröffentlichungsnummern 0 536 788 A1 und EP 0 449 589 A1 hervor.

Die Herstellung von kostengünstigen Silizium-Solar-Zellen verlangen hochwertiges, möglichst einkristallines Silizium für hohe Photospannungen, dünne Si-Schichten zur Materialersparnis, trotzdem ausreichende Lichtabsorption, niedrige Herstellungstemperaturen zur Energieersparnis und kostengünstige Fremdsubstrate, z. B. Glas für die mechanische Stabilität.

Soweit bekannt gibt es noch kein Verfahren, das alle diese Kriterien erfüllt. Beispielsweise werden in den oben genannten europäischen Patentanmeldungen Arbeiten beschrieben, wo man CVD-Epitaxie bei Temperaturen über 800°C auf porösem Si durchführt und die so gebildeten epitaktischen Schichten auf ein Glassubstrat transferiert. Die Si-Schichten sind nicht strukturiert. Für das Abtrennen werden naßchemische Verfahren oder den Substratwafer zerstörende Verfahren eingesetzt. Anwendungen für die Photovoltaik werden nicht diskutiert.

Der Aufsatz "Ultrathin crystalline silicon solar cells on glass substrates" von Rolf Brendel, Ralf B. Bergmann, Peter Lötgen, Michael Wolf und Jürgen H. Werner, erschienen in Appl. Phys. Lett. 70(3), 20. Januar 1997, beschreibt eine Möglichkeit, strukturierte polykristalline Siliziumschichten, die zur Anwendung als Photozellen geeignet sind, herzustellen. Der Aufsatz befaßt sich jedoch nicht mit Einkristall-Material und erfordert eine komplexe Strukturierung des Glassubstrates und erfordert auch eine komplexe Kontaktierung der p- und n-Schichten, um die Photozelle zu realisieren.

Weitere Schriften, die sich mit porösem Silizium für verschiedene Zwecke befassen, schließen Veröffentlichungen vom Forschungszentrum Jülich ein, die sich mit der Herstel-

lung von lateralen Beugungsgittern auf der Basis von porösem Silizium und Interferenzfiltern aus porösem Silizium befassen. Der Aufsatz "Optical Sensors Based on Porous Silicon Multilayers: A Prototype" von W. Theiß, R. Arens-Fischer, S. Hilbrich, D. Scheyen, M.G. Berger, M. Krüger, M. Thönissen, gibt weitere Auskunft über die Herstellung von porösen Siliziumstrukturen und mögliche Anwendungen der so erzeugten Strukturen. Dünnschicht-Silizium-Solarzellen sind außerdem in der Veröffentlichung "Crystalline Thin Film Silicon Solar Cells By Ion-Assisted Deposition" von S. Oelting, Dr. Martini und D. Bonnet beschrieben. Diese Veröffentlichung erschien anlässlich der "Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference" vom 11.-15. April 1994.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art vorzuschlagen, welches die oben genannten Probleme überwindet und die Herstellung von kostengünstigen Bauelementen, insbesondere jedoch nicht ausschließlich Silizium-Solarzellen ermöglicht, mit qualitativ hochwertigem, möglichst einkristallinem Silizium für Photospannungen, dünnen Si-Schichten zur Materialersparnis, jedoch gleichzeitig mit erhöhter Lichtabsorption unter Anwendung von niedrigen Herstellungstemperaturen und kostengünstigen Fremdsubstraten. Insbesondere wird ein Verfahren angestrebt, bei dem das verwendete Substrat wiederverwendbar ist, oder bei dem eine Vielzahl von gleichartigen Strukturen kostengünstig erzeugt werden können.

Es ist auch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verfahren zur Erzeugung von verschiedenen neuartigen Substraten vorzuschlagen, welche den Ausgangspunkt für die Erzeugung von weiteren Strukturen mittels Epitaxie-Verfahren bildet. Außerdem ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, eine Photozelle und andere Halbleiterbauelemente vorzusehen, die kostengünstig herstellbar sind und ausgezeichnete technische Eigenschaften aufweisen.

Zur verfahrensmäßigen Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß vorgesehen, daß das schichtartige Gebilde oder ein Teil davon unter Anwendung der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht als Sollbruchstelle durch die Erzeugung einer mechanischen Spannung innerhalb der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht oder an einer Grenzfläche der porösen Schicht vom Substrat getrennt wird.

Durch die Trennung des schichtartigen Gebildes vom Substrat unter Anwendung von mechanischen Spannungen, erfolgt diese Trennung derart, daß lediglich die poröse Schicht beschädigt wird, das Substrat und das schichtartige Gebilde dagegen nicht. In vielen Fällen gelingt es, die Trennung an der oberen, dem Substrat abgewandten Grenzfläche der porösen Schicht herbeizuführen, so daß die poröse Schicht erhalten bleibt. Somit ist es ein leichtes, das Substrat wiederzuverwenden. Hierfür wird die poröse Schicht erst entfernt, da sie im Regelfall beschädigt ist. Auf dem Substrat wird aber dann, nach der Befreiung von Resten der porösen Schicht, eine neue poröse Schicht erzeugt, wodurch das Substrat wiederverwendet werden kann. Dies ist beim Stand der Technik nicht möglich, wenn die poröse Schicht durch Ätzen oder durch mechanisches Abtragen vom schichtartigen Gebilde entfernt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die poröse Schicht relativ dünn ausgeführt werden, vorzugsweise im Bereich von etwa 100 nm bis 10 µm, so daß relativ wenig Material verloren geht und die Arbeitsgeschwindigkeit verbessert wird.

Es soll an dieser Stelle gesagt werden, daß es möglich wäre, diese Sollbruchstelle oder -fläche statt durch eine po-

röse Schicht durch eine Hohlräume aufweisende Schicht zu erreichen, die beispielsweise durch Photolithographie erzeugt werden kann, wobei die Hohlräume zur freien Oberfläche des Substrats offen sein können. In dieser Anmeldung wird der Einfachheit halber nur noch von porösen Schichten gesprochen. Es soll aber verstanden werden, daß diese auch Hohlräume aufweisende und Sollbruchstellen bildende Schichten umfassen.

Diese Art der Trennung des schichtartigen Gebildes vom Substrat gelingt auch dann, wenn die Oberfläche der porösen Schicht plan ausgebildet ist. Besonders günstig ist es, insbesondere für die Herstellung von Photozellen oder verschiedenen anderen Bauelementen, wenn die dem Substrat abgewandte Oberfläche der porösen Schicht strukturiert ist, da beim Aufwachsen des schichtartigen Gebildes auf der porösen Schicht, das schichtartige Gebilde die Strukturierung der porösen Schicht widerspiegelt, so daß beispielsweise bei einer Solarzelle das Einfangen von Licht mit wesentlich höherer Effizienz erfolgt.

Da die strukturierte Oberfläche des Substrates erhalten bleibt und wiederverwendet werden kann, gegebenenfalls nach einem Reinigungsschritt oder nach Auffrischung der Strukturierung, können mehrere gleiche schichtartige Gebilde von einem Substrat hergestellt werden, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wesentlich erhöht, zumal es nicht jedesmal notwendig ist, das Substrat neu zu strukturieren.

Die Erzeugung der strukturierten Oberfläche der porösen Schicht kann im Prinzip auf zwei Arten erfolgen. Zum einen kann man die Oberfläche des einkristallinen Substrats strukturieren und dann in an sich bekannter Weise porös machen. Das Herstellungsverfahren für die poröse Schicht führt bei dünnen Schichten dann automatisch zu einer porösen Schicht mit der gleichen Strukturierung an seiner oberen, dem Substrat abgewandten Grenzfläche und an seiner unteren, dem Substrat zugewandten (komplementären) Grenzfläche wie das strukturierte Substrat selbst. Das heißt, es liegt eine poröse Schicht mit fast parallelen Grenzflächen vor. Alternativ hierzu kann die planare Oberfläche des einkristallinen Halbleitersubstrats porös gemacht und die Oberfläche der porösen Schicht anschließend strukturiert werden. Verschiedene Möglichkeiten diese Strukturierung durchzuführen, sind in den Ansprüchen 5 und 6 angegeben.

Das Substrat muß nicht unbedingt monokristallin sein, sondern kann auch polykristallin sein – vorausgesetzt, daß die Korngrößen des polykristallinen Materials größer sind als die Breiten- und Dickenabmessungen der Strukturierung und der Dicke der porösen Schicht, beispielsweise Korngrößen von 100 µm bis cm Größe.

Die typischen Strukturierungen, die beispielsweise für Solarzellen in Frage kommen, weisen Dicken- und Breitenunterschiede jeweils im Bereich von 0,5 µ bis 100 µ auf. Durch die Verwendung von dünnen, porösen Schichten im Bereich von etwa 100 nm bis 10 µ entspricht der Form der porösen Oberfläche der porösen Schicht der strukturierten Form des Substrats auch bei mehrfacher Verwendung desselben, d. h. auch bei der mehrfachen Erzeugung der porösen Schichten auf ein und dasselbe Substrat treu.

Das schichtartige Gebilde wird zumindest teilweise durch ein Epitaxie-Verfahren auf die poröse Oberfläche aufgebracht. Die poröse Schicht hat nämlich die gleiche kristalline Struktur wie das ursprüngliche Substrat und eignet sich bestens für das Aufwachsen von schichtartigen Gebilden mittels Epitaxie-Verfahren, wobei die so aufgewachsenen schichtartigen Gebilde dann die gleiche kristalline Struktur aufweisen, d. h. sie sind auch monokristallin.

Das Epitaxie-Verfahren kann als Homoepitaxie-Verfahren oder als Heteroepitaxie-Verfahren durchgeführt werden.

Bei Heteroepitaxie ist es günstig, daß die poröse Schicht etwas nachgeben kann, so daß eine ausgeprägte Verspannung im Grenzflächenbereich nicht zu befürchten ist.

Durch das Epitaxie-Verfahren wird mindestens eine, zum schichtartigen Gebilde gehörende Halbleiterschicht auf die Oberfläche der porösen Schicht aufgebracht. Je nach dem, für welchen Zweck das schichtartige Gebilde gedacht ist, können dann andere Schichten auf die so erzeugte Halbleiterschicht aufgebracht werden, wobei es nicht zwingend erforderlich ist, daß diese weiteren Schichten ebenfalls eine monokristalline Struktur haben. Allerdings gibt es viele Strukturen, bei denen das schichtartige Gebilde aus einer Mehrzahl von monokristallinen Halbleiterschichten bestehen wird, beispielsweise bei zwei Schichten, die einen p-n-Übergang bilden.

Es ist aber auch erfindungsgemäß möglich, entsprechend den Ansprüchen 9 und 10, eine Metallschicht auf das schichtartige Gebilde abzuscheiden und/oder ein Dielektrikum aufzubringen, beispielsweise in Form einer transparenten oder lichtdurchlässigen Fensterschicht, z. B. durch das Sol-Gel-Verfahren oder mittels eines Klebstoffs.

Besonders günstig ist es, wenn eine Trägerschicht vorgesehen wird, welche entweder mit dem schichtartigen Gebilde in Verbindung gebracht wird, beispielsweise durch Verklebung, durch Waferbonden oder durch ein Diffusionslötlverfahren, oder als Teil des schichtartigen Gebildes ausgebildet wird, beispielsweise durch eine Fortsetzung des Epitaxie-Verfahrens. Wenn die Trägerschicht auf die Oberfläche des schichtartigen Gebildes, durch Verklebung, durch Waferbonden oder durch ein Diffusionsverfahren aufgebracht wird, kann sie beispielsweise aus Glas oder Aluminium bestehen.

Üblicherweise wird diese Trägerschicht oder der Träger aus einem preisgünstigen und stabilen Material bestehen, beispielsweise aus Glas. Die mechanische Trennung des schichtartigen Gebildes vom Substrat kann dann dadurch erfolgen, daß man beispielsweise an der Trägerschicht oder am Träger zieht, so daß die Trägerschicht bzw. der Träger mit dem schichtartigen Gebilde sich vom Substrat löst. Die Trägerschicht bzw. der Träger bildet dann ein weiteres Substrat, auf dem das schichtartige Gebilde angebracht ist, und man kann nunmehr auf der freien Oberfläche des schichtartigen Gebildes weitere Verfahrensschritte ausführen. Beispielsweise kann man, wenn das schichtartige Gebilde ein fertiges Halbleiterbauelement darstellt, dieses lediglich abdecken oder mit einer Passivierung oder mit Oberflächenkontakten versehen. Dies ist von außerordentlicher Bedeutung, weil man mittels der Erfindung Kontakte, Gates oder Elektroden auf beiden Seiten des schichtartigen Gebildes erzeugen kann, was viele Vorteile bringt sowohl herstellungstechnisch als auch im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften der zu erzeugenden Halbleiterbauelemente.

Für den Fall, daß das schichtartige Gebilde noch nicht fertig ist, kann man durch Epitaxie-Verfahren weitere Halbleiterschichten auf der freien Oberfläche des schichtartigen Gebildes erzeugen und gegebenenfalls auch weitere Strukturierungen durch photolithographische Verfahren oder andere Verfahren vornehmen, sofern dies erforderlich ist. Die kristalline Struktur des schichtartigen Gebildes wird dann im weiteren Verlauf des Epitaxie-Verfahrens beibehalten.

Wie anfangs erwähnt, kann dann nach der Trennung des schichtartigen Gebildes vom Substrat an der vorgesehenen Sollbruchstelle das Substrat mit dem Rest der porösen Schicht erneut als Substrat zur Aufbringung eines weiteren schichtartigen Gebildes verwendet werden.

Das Verfahren läßt sich nach Anspruch 16 besonders günstig dadurch weiterbilden, daß auf die dem Substrat abgewandten Oberfläche des schichtartigen Gebildes vor oder

nach der Trennung des schichtartigen Gebildes vom Substrat eine weitere poröse Schicht erzeugt wird und hierauf ein weiteres schichtartiges Gebilde aufgebracht wird, wobei das Verfahren gegebenenfalls mehrfach wiederholt wird, wodurch eine Vielzahl von schichtartigen Gebilden, insbesondere strukturierten schichtartigen Gebilden übereinander entstehen, die jeweils vom benachbarten schichtartigen Gebilde durch eine Sollbruchstelle bildende poröse Schicht getrennt sind, wobei nach Erzeugung einer solchen mehrfachen Struktur die einzelnen schichtartigen Gebilde durch die Erzeugung einer mechanischen Spannung innerhalb oder an einer Grenzfläche der jeweiligen porösen Schicht voneinander getrennt werden.

Durch die Erzeugung der soeben beschriebenen, mehrfachen Struktur wird eine sehr rationelle Herstellung der einzelnen schichtartigen Gebilde erreicht, die dann eine nach der anderen von der mehrfachen Struktur abgetrennt werden können, was am besten nach Anspruch 18 erfolgt, d. h. daß vor der Trennung der einzelnen schichtartigen Gebilde von der mehrfachen Struktur sie jeweils mit einer Trägerschicht versehen oder an einem Träger befestigt werden, genauso, als wenn ein einziges schichtartiges Gebilde auf dem Substrat ausgebildet wird, wie oben näher beschrieben.

Auch bei dieser Verfahrensvariante können gegebenenfalls weitere Strukturen durch Epitaxie-Verfahren auf die freien Oberflächen der so gebildeten schichtartigen Gebilde aufgewachsen werden.

Eine Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, daß man auf oder aus einem ersten Substrat eine poröse Schicht ggf. mit einer strukturierten, freien Oberfläche erzeugt oder anbringt, die beispielsweise mehrere, parallel zueinander angeordnete Rillen aufweist, daß man ein zweites Substrat auf die freie, ggf. strukturierte Oberfläche der porösen Materialschicht anbringt und das zweite Substrat anschließend vom ersten Substrat unter Anwendung der porösen Schicht als Sollbruchstelle durch die Erzeugung einer mechanischen Spannung derart abtrennt, daß eine Schicht oder Abschnitte der porösen Materialschicht auf dem zweiten Substrat haften bleibt bzw. bleiben, wodurch das zweite Substrat für Epitaxie-Verfahren verwendbar ist.

Besonders günstig ist es, wenn man nach der Trennung des zweiten Substrats vom ersten Substrat die Reste der porösen Schicht vom ersten Substrat entfernt, eine neue poröse Schicht auf dem Substrat erzeugt und das Verfahren nach Anspruch 20 wiederholt, wobei dieses Verfahren mehrmals wiederholbar ist, um ausgehend von einem ersten Substrat eine Vielzahl von zweiten Substraten zu erzeugen.

Dadurch, daß Abschnitte der porösen Materialschicht auf jedem zweiten Substrat haften bleiben, können beliebige schichtartige Gebilde auf diese Substrate mittels Epitaxie-Verfahren aufgewachsen werden. Da die Ausrichtung der Kristallstruktur in jedem Abschnitt der porösen Materialschicht gleich ist, weisen die durch Epitaxie-Verfahren auf den zweiten Substraten aufgewachsenen Strukturen ebenfalls eine monokristalline Struktur auf, so daß man von einem teuren Substrat ausgehend auf preisgünstige Weise mehrere Substrate für Epitaxie-Verfahren erzeugen kann.

Es bestehen verschiedene Möglichkeiten, das zweite Substrat auf dem ersten Substrat anzubringen. Eine Möglichkeit liegt darin, ein Klebemittel zu verwenden – eine andere Möglichkeit wäre, eine Metallschicht auf die poröse Oberfläche des ersten Substrats abzuschneiden und diese Metallschicht dann mit einem Trägermaterial auf andere Weise zu verbinden. Auch kann ein Trägermaterial mittels eines Diffusionslötverfahrens mit der porösen Schicht des ersten Substrats verbunden werden. Wesentlich ist lediglich, daß nach der Entfernung des zweiten Substrats, Abschnitte des

porösen Materials des ersten Substrats an der Oberfläche des zweiten Substrats verteilt vorliegen.

Eine weitere interessante Möglichkeit der Herstellung von Substratmaterial mit einer porösen Oberflächenschicht ist Anspruch 24 zu entnehmen.

Es bestehen verschiedene Möglichkeiten zur Erzeugung der mechanischen Spannung innerhalb der porösen Schicht, die zur Trennung des schichtartigen Gebildes oder eines Teils davon vom Substrat führt. Diese Möglichkeiten sind im Anspruch 26 angegeben.

Die durch das Verfahren erzeugten Substrate sind Zwischenprodukte, die für sich wertvoll sind, und sie sind in den Ansprüchen 28–37 genauer angegeben.

Eine weitere in der Praxis interessante Variante der Erfindung ist dem Anspruch 27 zu entnehmen.

Das Verfahren der Erfindung wird insbesondere zur Herstellung von hochwertigen Solarzellen verwendet, die für sich im Anspruch 38 beansprucht sind. Eine weitere mögliche Anwendung ist ein Strahlungsdetektor der im Anspruch 41 beansprucht wird.

Bevorzugte Varianten des Erfindungsgegenstandes sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Erfindung wird nachfolgend näher erläutert anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen, welche zeigen:

Fig. 1A bis 1F eine Reihenfolge von Skizzen zur Erläuterung einer ersten Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens,

Fig. 2 eine Elektronenmikroskopaufnahme eines schichtartigen Gebildes, entsprechend der Fig. 1B ohne Trägerschicht,

Fig. 3 eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberseite des Substrats nach der Entfernung des schichtartigen Gebildes nach Fig. 2, jedoch vor der Durchführung des Reinigungsschrittes,

Fig. 4 eine elektronenmikroskopische Aufnahme des schichtartigen Gebildes der Fig. 1 von einem anderen Blickwinkel, um die Qualität der Unterseite des schichtartigen Gebildes zu dokumentieren,

Fig. 5 eine schematische Darstellung einer möglichen, mehrfachen Struktur, welche mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugt werden kann,

Fig. 6A bis 6C schematische Darstellungen einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 7 eine weitere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 8 ein schematischer Querschnitt durch eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Solarzelle,

Fig. 9 eine Draufsicht auf die Struktur der Fig. 8 in der Ebene IX-IX,

Fig. 10 ein schematischer Querschnitt durch einen Strahlungsdetektor,

Fig. 11 eine Darstellung des Detektors der Fig. 10 in freier Richtung XI gesehen

Fig. 12A bis D eine schematische Darstellung ähnlich der Fig. 6, jedoch mit Abwandlungen,

Fig. 13A bis H Skizzen zur Erläuterung der Herstellung von einer Halbleiterschicht, die in bestimmten Bereichen monokristallin, in anderen amorph ist,

Fig. 14 Röntgenbeugungsspektren der Si-"Waffel" der Fig. 2 und des monokristallinen Substrats,

Fig. 15 transiente Mikrowellen-Reflektivität ΔR der $Wf = 5.8 \mu m$ dicken Si-"Waffel" der Fig. 2 nach optischer Anregung mit einem 20 ns Laserimpuls,

Fig. 16 gemessene hemisphärische Reflektivität der eingekapselten Waffelstruktur,

Fig. 17 die theoretische Energieumwandlungseffizienz (durchgehende Linien) und ideale Zelldicke (gestrichelte Li-

nien) für Solarzellen mit der Waffelstruktur der Fig. 2,

Fig. 18, 19 eine schematische Darstellung ähnlich den Fig. 8 und 9, jedoch mit einer abgewandelten Ausführungsform und

Fig. 20 die Serienschaltung von Solarzellen im Modul.

Fig. 1A zeigt ein Siliziumsubstrat 10, beispielsweise aus p-Si, wobei ein n-Si Substrat ebenfalls in Frage käme. Die eine Oberfläche des Si-Substrats 10 weist eine Strukturierung 12 auf, die man als eine Matrix von pyramidenförmigen Vertiefungen 14 betrachten kann, deren Grundflächen unmittelbar nebeneinander plaziert sind, so daß die obere Begrenzung der Oberfläche einem quadratischen Gitter sehr ähnlich ist.

Das Substrat 10 wird anschließend in an sich bekannter Weise behandelt, um eine poröse Siliziumschicht 18 zu erzeugen, und die obere Seite der porösen Si-Schicht 18 hat die gleiche Form wie die strukturierte Oberfläche des Si-Substrats 10. Die Grenzfläche zwischen der porösen Siliziumschicht 18 und dem Substrat weist die gleiche Form auf.

Das Substrat 10 wird nunmehr beschichtet mittels eines Epitaxie-Verfahrens, und auf diese Weise entsteht zunächst eine Schicht 22 von epitaktischem Silizium auf der Oberfläche der porösen Schicht 18. Es kann im Prinzip jedes der bekannten Epitaxie-Verfahren für die Ausbildung dieser Schicht 22 verwendet werden, d. h. unter anderem Gasphasen-Epitaxie (CVD), ionenassistierte Epitaxie, plasmaunterstützte Epitaxie, Flüssigphasen-Epitaxie, Molekularstrahl-Epitaxie (MBE).

Aus Fig. 1C geht hervor, daß die freie Oberfläche der Schicht 22 ebenfalls die gleiche Form wie die strukturierte Oberfläche 12 des Siliziumsubstrats nach Fig. 1A und der porösen Siliziumschicht 18 nach Fig. 1B aufweisen kann. Die Grenzfläche zwischen der Schicht 22 und der porösen Schicht 18 hat ebenfalls die gleiche Form. Dies trifft vor allem zu, wenn die poröse Schicht 18 dünn ist. In dieser Figur ist die Schichtdicke mit w angegeben.

Weiterhin weist die Schicht 22 die gleiche Kristallorientierung auf wie das Substrat 10 und die aus dem Substrat 10 gebildete poröse Schicht 18. Sie besteht außerdem aus monokristallinem Silizium.

In einem weiteren Schritt, der hier nicht extra gezeigt wird, wird eine Gitterelektrode 24 auf die Schicht 22 aufgebracht, und zwar so, daß das Material der Gitterelektrode 24 sich lediglich entlang einiger der das Gitter 16 bildenden Linien erstreckt. Danach wird die durch die Schicht 22 und das Gitter 24 gebildete Schichtstruktur mit einer Glasschicht 26 versehen. Diese Glasschicht 26 kann durch das sogenannte Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden, das beispielsweise in der Veröffentlichung "Sol-gelcoatings for light trapping in crystalline thin film silicon solar cells" von R. Brendel, A. Gier, M. Mennig, H. Schmidt und J.H. Werner verfaßt und auf der "International Conference on Coatings on Glass ICCG" vom 27.-31. 10. 1996 in Saarbrücken, Deutschland, verteilt wurde. Danach wird eine mechanische Spannung in der porösen Schicht erzeugt, beispielsweise dadurch, daß man die Glasabdeckscheibe 26 vom Substrat 10 "abschält", wie in der Fig. 1E dargestellt, und es erfolgt auf diese Weise eine Trennung des schichtartigen Gebildes, in diesem Beispiel bestehend aus der epitaktischen Si-Schicht 22, der Gitterelektrode 24 und der Glasabdeckung 26, von der porösen Schicht 18. Dabei erfolgt die Trennung in vorteilhafter Weise an der Grenzfläche zwischen der porösen Schicht 18 und der epitaktischen Schicht 22, wobei diese Grenzfläche sozusagen als Sollbruchstelle funktioniert, da hier die mechanische Haftung am leichtesten zu überwinden ist. Danach wird entsprechend der Fig. 1F das schichtartige Gebilde 28 auf eine Metallplatte 30 gemäß Fig. 1F gebracht und bildet auf diese Weise eine Solarzelle. Die Metallplatte

30 sorgt einerseits für die Kontaktgabe zu den pyramidenartigen Spitzen 32 der monokristallinen Si-Schicht 22 und dient andererseits als Reflektor, damit Licht, das noch nicht im Silizium absorbiert ist, wieder durch die Schicht 22 hindurchgeführt wird, so daß eine nochmalige Absorptionsmöglichkeit geschaffen wird.

Man merkt, daß das Gitter 24 filigran ist und somit keinen nennenswerten Leistungsverlust durch Reflexion des einfallenden Lichtes 34 erzeugt.

Die Konstruktion einer derartigen Photozelle wird später anhand der Fig. 8 und 9 näher erläutert.

Als Nachweis für die Qualität des Verfahrens wird zunächst auf die Fig. 2, 3 und 4 verwiesen. Jedes dieser Bilder zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme, und zwar in Fig. 2 von der Oberseite einer epitaktischen Si-Schicht 22, wie in Fig. 1 dargestellt, in Fig. 3 von der nach der Entfernung der epitaktischen Si-Schicht 22 gebildeten freien Oberfläche der porösen Schicht 18, und Fig. 4 ist eine weitere Aufnahme der epitaktischen Schicht 22, jedoch von einer anderen Perspektive, aus der auch die einwandfreie Profilierung der Grenzfläche zur porösen Schicht 18 hervorgeht.

In der Aufnahme gemäß Fig. 3 sieht man die Oberfläche des Substrats 18 nach der Abtrennung der epitaktischen Schicht 22, jedoch vor der Reinigung der freien Oberfläche von den Resten der porösen Schicht 18. Nach der Reinigung, die mittels Ätzen und/oder einer Ultraschallbehandlung stattfinden kann, präsentiert sich die freie Oberfläche des Substrats 10 in der gleichen sauberen Form, wie sie für die Erzeugung der porösen Schicht 18 und das Aufwachsen der epitaktischen Siliziumschicht 22 vorlag. Somit kann das Substrat 10 mit einer neuen porösen Schicht 18 versehen und wiederverwendet werden für das Aufwachsen von weiteren schichtartigen Gebilden bzw. Halbleiterschichten, genauso wie die Schicht 22 der Fig. 1C.

Dies ist somit eine erste Möglichkeit, das Substrat 10 mehrfach zu verwenden.

Die Fig. 5 zeigt in schematischer Form eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der eine Mehrfachstruktur erzeugt wird.

Im Beispiel der Fig. 5 liegt ebenfalls ein Substrat 10 als p- oder n-Si vor und auch hier befindet sich eine strukturierte poröse Schicht 18 oberhalb des Substrats 10. Die Strukturierung der zunächst freien Oberfläche 19 der porösen Schicht 18 entspricht beispielsweise genau der Profilierung in der entsprechenden Grenzfläche in der Ausführungsform nach Fig. 1. Das heißt, das Bezugszeichen 19 stellt die oberste Grenzfläche der porösen Schicht 18 dar (mit anderen Worten die dem Substrat 10 abgewandten Grenzfläche der porösen Schicht 18).

Es werden jetzt durch ein epitaktisches Verfahren, zwei aufeinanderfolgende Schichten aus n-Si und p-Si, d. h. die Schichten 22A und 22B, auf dem Substrat 10 aufgewachsen, d. h. auf der strukturierten Oberfläche der porösen Schicht 18. Nach der Erzeugung der zwei Schichten 22A und 22B, reicht die freie Oberfläche der p-Si-Schicht 22B zunächst bis zu der Höhe 40 und weist die gleiche Profilierung auf wie die Grenzfläche 19. Danach wird die Schicht 22B behandelt, um sie im oberen Bereich in eine weitere poröse Schicht 18A umzuwandeln, welche beispielsweise in ihrer Gestalt der porösen Schicht 18 der Fig. 1 entspricht. Das Verfahren wird nunmehr mehrfach wiederholt, wodurch weitere Schichten 22A', 22B', 22A'', 22B'', 22A''', 22B''' usw. entstehen, und es wird jedesmal die freie Oberfläche der oberen Schicht 22B (B', B'', B''' usw.) behandelt, um eine poröse Si-Schicht 18A', 18A'', 18A''' zu erzeugen.

Die mehrfache Struktur der Fig. 5 kann dann zerlegt werden, in dem man die einzelnen schichtartigen Gebilde 22A, 22B (in der Reihenfolge (22A''', 22B'''), (22A'', 22B''), ... ,

(22A, 22B)), von der mehrfachen Struktur trennt.

Zur Erweiterung dieser Trennung kann jeweils ein Träger mit der freien Oberfläche des zunächst zu trennenden Schichtpaares verbunden werden, oder die Trennung kann beispielsweise durch thermische Gradienten erfolgen und nach Reinigung der Oberflächen der Schichtpaare diese dann nach Belieben mit Elektroden versehen werden.

Es fällt auf, daß in diesem Beispiel die Schichtpaare 22A, 22B usw. einen n-/p-Übergang bilden. Nach der Anbringung von etwaig erforderlichen Elektroden können die einen Oberflächen der Schichtpaare dann mit einem Trägermaterial verbunden werden, beispielsweise mit einer Glasschicht versehen werden, wie in der Fig. 1 vorgesehen. Es besteht nun auch die Möglichkeit, die so behandelten Schichtpaare umzudrehen und weitere Strukturen durch epitaktische Verfahren auf die dann freie Oberfläche der jeweils unteren Schicht 22A (22A', 22A" usw.) aufzubringen. Unter Umständen kann das Substrat 10 mit der strukturierten porösen Schicht 18 wieder verwendet werden.

An dieser Stelle soll betont werden, daß die Strukturierung der freien Oberfläche der porösen Si-Schicht keineswegs auf die bislang erwähnte umgekehrte Pyramidenform beschränkt ist. In der Tat können die verschiedensten Strukturierungen gewählt werden, je nach Belieben.

Dies wird zum Beispiel auch bei der Ausführung der Fig. 6 zum Ausdruck gebracht. Fig. 6A zeigt nämlich wiederum das Si-Substrat 10 mit einer porösen Si-Schicht 18. In diesem Falle weist die poröse Schicht 18 eine rillennartige Profilierung 50 auf, bestehend aus nebeneinander angeordneten Längsrillen 52, welche jeweils voneinander durch Stege 54 des porösen Siliziummaterials getrennt sind. Diese Rillen 52 bzw. die entsprechenden Stege können nach einem beliebigen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise auch durch mechanisches Fräsen oder durch stellenweises Zerquetschen der porösen Schicht 18 mit einem Prägwerkzeug oder einer profilierten Walze.

Es wird nunmehr in der Fig. 6A schematisch dargestellt ein Klebstoff 56 auf der Oberfläche der porösen Schicht aufgebracht. Dieser Klebstoff 56 dient der Anbringung eines zweiten Substrats 58, das aus einem beliebigen Material bestehen kann, auf dem ersten Substrat 10, so daß sich die fertige Struktur gemäß Fig. 6B ergibt. Wird nun ein mechanisches Trennverfahren durchgeführt, läßt sich das zweite Substrat 58 mit der Klebstoffschicht 56 und den Abschnitten 54A der Stege 54 vom ersten Substrat 10 und den Stegresten 54B trennen, wie in Fig. 6C gezeigt.

Aufgrund des Herstellungsverfahrens weist die poröse Schicht 18 die gleiche Kristallorientierung auf wie das Substrat 10 und diese Kristallorientierung ist dementsprechend auch in den Stegen 54 enthalten. Darüber hinaus ist diese Kristallorientierung in allen Stegen 54 die gleiche und dies gilt auch für die Abschnitte 54A, die am zweiten Substrat 58 befestigt sind. Das Substrat 58 mit den Abschnitten 54A kann nunmehr verwendet werden, um mittels Epitaxie-Verfahren weitere Strukturen auf die die Abschnitte 54A aufweisende freie Oberfläche aufzuwachsen. Hierdurch entsteht wieder ein monokristallines Halbleitermaterial auf dem Substrat 58 bzw. monokristallines Si auf den Stegen 54A.

Das erste Substrat 10 kann nunmehr wiederverwendet werden, indem der Rest der porösen Schicht 18 vollständig entfernt und das Verfahren gemäß Fig. 6 wiederholt wird. Das Wiederholen des Verfahrens kann mehrfach erfolgen.

Die Fig. 7 zeigt eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, ebenfalls in einer schematischen Darstellung.

Hier wird ein Zylinder aus Einkristall-Silizium kontinuierlich behandelt, um eine poröse Si-Oberfläche zu erzeugen.

Zu diesem Zweck wird das untere Segment der zylindrischen Stange 60 in ein HF-Bad getaucht und es wird zwischen einer Gitterelektrode 62 und der zylindrischen Stange 60 eine Spannung erzeugt, welche zu einem Stromfluß führt, der in Kombination mit dem HF-Bad für die Erzeugung der porösen Si-Oberflächenschicht sorgt.

Während der Drehung der zylindrischen Stange 60 wird flexibles Substratmaterial auf die freiliegende Oberfläche der porösen Si-Schicht aufgebracht, beispielsweise aufgespritzt mit anschließendem Aushärten, und benützt, um die poröse Si-Schicht von der Oberfläche der zylindrischen Stange 60 abzuschälen. Da die poröse Si-Schicht 18 ursprünglich gekrümmt war, nunmehr aber durch das Abziehen mittels des Substrats 10 geradlinig verläuft, weist sie eine permanente Verspannung auf, welche für die Erzeugung von manchen Bauelementen ausgenutzt werden kann. Diese Variante hat den Vorteil, daß man ein streifenartiges Gebilde erzeugt, d. h. ein streifenartiges Substrat 10 mit einer streifenartigen porösen Schicht 18, welche für die verschiedensten Zwecke verwendet werden kann.

Beispielsweise kann die poröse Schicht 18 strukturiert werden und dann zur Durchführung eines bisher erläuterten Verfahrens verwendet werden, d. h. es wird zunächst auf der freien Oberfläche der porösen Si-Schicht 18, gegebenenfalls nach deren Strukturierung, eine Halbleiterschicht durch ein Epitaxie-Verfahren erzeugt, wobei die entsprechende Halbleiterschicht oder Schichten wiederum aus Einkristall-Material bestehen.

Wird ein flexibles Substrat später wieder zu einer Röhre gelegt und dann epitaxiert, so entsteht eine einkristalline Si-Röhre. Diese könnte als Silanzuleitung für Epitaxiereaktoren von Bedeutung sein, da ein Si-Rohr mechanisch sehr stabil ist und keine Fremdatome enthält.

Die verschiedenen Verfahren, die angewendet werden, werden nunmehr näher erläutert.

A. Verfahren zur Strukturierung des Substratwafers mit invertierten Pyramiden:

- a) Oxidation (1% Trans LC) des (100) orientierten und polierten Si-Wafers bei 1000°C für 45 min. Es entsteht eine 100 nm dicke SiO₂ Schicht.
- b) Photolack aufschleudern und mit netzartiger Maske photolithographisch belichten. Aufgrund der Maskengeometrie steht der Photolack nach der Entwicklung nur noch auf ca. 2 µm breiten Stegen, zwischen den Stegen sind 11 × 11 µm² freie Flächen.
- c) Das Oxid wird in ca. 2 min mit gepufferter HF entfernt. Der Photolack wird entfernt.
- d) RCA 1 und RCA 2 Reinigung, mit HF-Dip abschließen.
- e) Die invertierten Pyramiden werden in 8%-iger KOH-Lösung bei einer Temperatur von 80°C in 10 min. geätzt. Nach dem Ätzvorgang wird die Probe in Reinstwasser gespült und getrocknet. Oxidstege, soweit noch vorhanden, werden entfernt. Bei dieser anisotropen Ätztechnik entstehen Kristallflächen der Orientierung (111). Die freien Bindungen an der (111)-Oberfläche lassen sich stabil mit Wasserstoff absättigen, so daß die Entstehung eines SiO₂ an der Oberfläche sicher vermieden wird. Damit kommen für die nachfolgenden Epitaxieschritte auch solche Verfahren und Reaktoren in Frage, die ein thermisches Abheizen des Oxides nicht zulassen.
- f) Alternative Verfahren:
- f1) Zufällig angeordnete Pyramiden durch aniso-

tropes Ätzen in KOH (keine Photolithographie)
 f2) Mechanisches Schleifen mit speziell geformten Sägeblättern (typische Strukturgröße 100 µm)
 f3) In der Tiefe profiliertes poröses Silizium durch ungleichmäßige Beleuchtung (n-Typ Si) herstellen, daß dann wieder entfernt wird
 f4) Der Ausgangswafer kann multikristallines Si, z. B. blockgegossenes Material sein.

B. Verfahren zur Herstellung der porösen Schicht an der Oberfläche des strukturierten Wafers:

- a) Die Wafer sind B-dotiert mit einer Akzeptorkonzentration zwischen $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. RCA 1 und RCA 2. Entfernen des Restoxides mit HF.
- b) Die Ätzvorrichtung entspricht der in Patent 0 536 788 A1 Fig. 2b offengelegten. Das poröse Silizium wird durch anodisches Ätzen in $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{Ethanol} = 1 : 1 : 2$ bei Raumtemperatur hergestellt. Die strukturierte Substratseite weist zur Kathode. Die Porösität der Schicht wird durch die Stromdichte geregelt, typische Stromdichten betragen 1 bis 100 mA/cm².
- c) Wir stellen eine ca. 150 nm dicke 1. poröse Schicht niederer Porösität (ca. 35%) her, gefolgt von einer ca. 10 µm dicken 2. porösen Schicht höherer Porösität (50%).
- d) Die Siliziumscheibe mit strukturierter und poröser Oberfläche wird bei 400°C für 30 min. in trockener O₂-Atmosphäre oxidiert und unter Inertgas (N₂) bis zur Epitaxie gelagert.

C. Das Epitaxie-Verfahren der ionenassistenten Deposition:

Dieses Verfahren ist ausführlich im Aufsatz "Crystalline thin film silicon solar cells by ion-assisted deposition" von S. Oelting, D. Martini, D. Bonnet, beschrieben. Die Proben, von denen SEM-Bilder laut Fig. 2 bis 4 gemacht wurden, wurden wie folgt epitaxiert:

- a) RCA 1 und RCA 2 Reinigung mit HF-Dip (30 s in 5%-iger HF, anschließend in deionisiertem Wasser spülen)
- b) Einschleusen in den Reaktor und bei 400°C–500°C ausgasen lassen.
- c) Zur Entfernung des Restoxides 10 min. auf 850°C heizen.
- d) Es wurden 10 µm dicke (parallel zur makroskopischen Flächennormale des Substratwafers gemessen) Si-Schichten mit Ga-Dotierungen von $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ gewachsen. Die Temperatur des Ga-Tiegels ist 670°C, die Substrattemperatur beträgt 700°C. Die Abscheiderate ist 4 µm/h. Die Beschichtung erfolgt im Hochvakuum ($< 10^{-7}$ mbar). Schichten mit Dotierfolgen, insbesondere eines während des Epitaxie erzeugten pn-Überganges wurden ebenfalls erfolgreich abgelöst.
- e) Alternative Epitaxie-Verfahren:
 - e1) Flüssigphasenepitaxie (LPE). Interessant, weil LPE bei Temperaturen unter 850°C möglich ist.
 - e2) Festphasenepitaxie (SPC) von amorphem Si (a-Si). Interessant, weil Depositionsanlagen für großflächige a-Si-Deposition Stand der Technik. Nachteil, SPC ist langsam (5...10 h für das Rekristallisieren).
 - e3) Gasphasenepitaxie (CVD), wie in Patenten von Canon. Nachteil. CVD erfordert Abscheidetemperaturen $> 900^\circ\text{C}$, bei denen das poröse Material zusammensintert. Das mechanische Trennen wird schwer oder unmöglich.

e4) Plasmaunterstützte Gasphasenepitaxie (LPCVD). Interessant, weil bei niedrigen Temperaturen möglich.

e5) Heißdrahtepitaxie, weil höhere Abscheideraten ($> 10 \text{ Angström/S}$) möglich bei niedriger Temperatur ($< 600^\circ\text{C}$).

e6) Laserkristallisation von amorphem Si, weil schnell und niedrige Temperaturbelastung des Substrates und des porösen Si.

D. Verfahren zum Ablösen:

a) Die 10 µm dicke epitaktische Schicht auf dem porösen Si auf dem Substratwafer wird bei einer Temperatur von 125° auf eine Heizplatte gelegt. Die Epi-Schicht nach oben.

b) Auf die erwärmte Epi-Schicht wird Glykolphthalat gelegt, auf dieses wiederum ein 2 cm x 2 cm = 4 cm² großes Deckglas. Dieses transparente Polymer erweicht, zerfließt unter dem Gewicht der Glasplatte und führt so nach 10 min. zu einem völligen Ausschluß von Luft im Bereich zwischen Epi-Schicht und Glas. Nach Erkalten ist das Glas mit der strukturierten Epi-Schicht verbunden.

b1) Verwendung anderer Kleber als Glykolphthalat, beispielsweise in der Photovoltaik übliche Kunststoffe.

b2) Verwendung anderer mechanischer Träger als Glas, beispielsweise Kunststoffolien. Solche flexiblen Träger können die Tatsache nutzen, daß auch eine dünne strukturierte Epi-Schicht sehr flexibel ist (flexible Solarzellen).

b3) Verwenden von Sol-Gel-Gläsern, die auf die Epi-Schicht gegossen werden und dann härten. Einzelheiten zu Sol-Gel-Techniken sind im Abschnitt "Experimentelles" des Aufsatzes "Sol-gel coatings for light trapping in crystalline thin films", der anlässlich der "International Conference on Coatings on Glass", welche in Saarbrücken, Deutschland, vom 27.–31.10.1996 stattfand, beschrieben.

b4) Anodisches Bonden der strukturierten Epi-Schicht auf Glas oder "direct wafer bonding" der Epi-Schicht auf Si.

c) Das Glas mit der Epi-Schicht wird nun einfach abgehoben. Die poröse Schicht wird teils in der Mitte gebrochen, teils bleibt sie am Substrat und teils an der Epi-Schicht hängen. Zweiminütige Ultraschallbehandlung entfernt alle porösen Si-Reste. Die Epi-Schicht haftet fest auf dem Glas. Zum Abheben des Glases mit Epi-Schicht vom Substrat ist weniger mechanische Kraft erforderlich, wenn vor dem Abheben Ultraschallbehandlung durchgeführt wird.

Alternative Verfahren zum mechanischen Trennen:

c1) Schockartiges Erhitzen (z. B.) der Epi-Schicht mit einem Lichtpuls, erzeugt einen großen Temperaturgradienten in der porösen Schicht, welcher zum Bruch der porösen Schicht führt.

c2) Einfüllen einer Flüssigkeit oder eines Gases in die Hohlräume der porösen Schicht. Die Flüssigkeit oder das Gas wird zur Ausdehnung gebracht und sprengt so die Epi-Schicht ab.

c3) Großer mechanischer Druck auf die Epi-Oberfläche.

c4) Resonante Strahlungseinkopplung in die poröse Schicht, die als Wellenleiter fungiert und so die Strahlung am porösen Material konzentriert.

Es werden nunmehr einige Halbleiterbauelemente beschrieben, die sich mittels der vorliegenden Erfindung realisieren lassen.

Die Fig. 8 und 9 zeigen zunächst eine Photozelle – hier in Form einer Solarzelle – und besteht im Kern aus einem schichtartigen Gebilde 22, das aus einer Schicht n-Typ Si besteht und die gleiche Form aufweist wie die Schicht 22 der Fig. 1.

Auf der unteren Seite des schichtartigen Gebildes 22 befindet sich die Aluminiumplatte oder Folie 30, die in Berührung mit den pyramidenförmigen Spitzen 32 des schichtartigen Gebildes 22 ist. Durch eine Wärmebehandlung diffundieren Al-Atome in die Spitzen des schichtartigen Gebildes 22 hinein, was durch das Bezugszeichen 70 gezeigt ist, und erzeugen dort anstelle n-Typ Si p-Typ Si, d. h. es wird auf diese Weise der p-n-Übergang geschaffen, der für eine Photozelle erforderlich ist.

Alternativ hierzu könnte beispielsweise das schichtartige Gebilde 22 entsprechend Fig. 5 aus einer ersten Schicht 22A aus n-Typ Si und aus einer zweiten Schicht 22B aus p-Typ Si bestehen, was durch die gestrichelte Grenzfläche 22C angedeutet ist. Die Ausbildung des unteren Reflektors, der zugleich eine Elektrode bildet, bleibt die gleiche wie bisher beschrieben.

Oberhalb des schichtartigen Gebildes 22 befindet sich die Gitterelektrode 24, die in diesem Beispiel die Fingerform aufweist, die aus Fig. 9 ersichtlich ist.

In der praktischen Ausführung sind die Felder etwas anders als in Fig. 9 dargestellt. Jeder Finger 25 der Gitterelektrode hat eine Breite von etwa 20 μ , d. h. in etwa das Doppelte der Breitenabmessung der einzelnen Pyramiden des schichtartigen Gebildes 22. Weiterhin sind Gitterfinger 25 nicht, wie gezeigt, bei jeder fünften Gitterlinie vorhanden, sondern es liegt eine viel größere Anzahl von unbedeckten Gitterzellen dazwischen, beispielsweise 1000.

Es ist auch durchaus möglich, die Gitterelektrode 25 aus einem transparenten Material zu erzeugen, beispielsweise Indiumzinnoxid. Die Gitterelektrode 25 kann auch vollflächig auf der Unterseite der Platte 26 oder auf der Oberseite des schichtartigen Gebildes 22 aufgebracht werden.

Das Verfahren zur Anbringung der Glasplatte erfolgt wie später beschrieben wird.

Für Solarzellenanwendungen ist die Strukturierung in der Si-Schicht wichtig, denn nur so kann viel Sonnenlicht in einer dünnen Schicht absorbiert werden. Im Unterschied zu bekannten Verfahren (direkte Si-Abscheidung auf flachen oder texturierten Gläsern) ist bei dem hier vorgestellten Verfahren sowohl die Vorder- als auch die Rückseite frei zugänglich.

Komplizierte Kontaktschemate (wie z. B. in der Veröffentlichung Appl. Phys. Letters, Band 70, Heft Nr. 3 vom 20.1.97, Seiten 390 bis 392 beschrieben) sind nicht erforderlich. Besonders einfach wird die Solarzellenherstellung, wenn man den p-n-Übergang schon während der Epitaxie herstellt, d. h. mit den Schichten 22A und 22B und dann das schichtartige Gebilde, d. h. die Waffel, einfach zwischen einem Metallspiegel (z. B. des oben beschriebenen Aluminiumbleches 30) und einem transparenten Leiter (z. B. Indiumzinnoxid oder Zinkoxid) klemmt. Es sind dann überhaupt keine Aufdämpfungen von Kontaktfingern mehr erforderlich. Die mechanische Pressung reicht aus.

Die Wiederverwendbarkeit des strukturierten Substratwafers ist ein wichtiger Aspekt für die Solarzellenanwendungen. Es dürfte möglich sein, die Dicke der porösen Schicht 18 vom bisher benutzen experimentellen Wert von 10 μ m auf kleiner als 1 μ m zu senken. Je kleiner die poröse Schicht gemacht werden kann, desto häufiger kann der Substratwafers wiederverwendet werden.

Die Fig. 18 und 19 zeigen eine schematische Darstellung ähnlich den Fig. 8, 9 – jedoch in einer abgewandelten Ausführungsform. Hier wird die Strukturierung des schichtartigen Gebildes etwas anders vorgenommen, so daß bei der oberen Schicht 22A ausgewählte Pyramidenspitzen 22D nach oben weisen, d. h. sie reichen höher als die sonstigen Pyramidenspitzen. Diese Ausführung illustriert, wie durch geschickte Wahl der Strukturierung des Substrats die Häufigkeit der Kontaktgabe zu dem schichtartigen Gebilde unabhängig von der Gitterperiode P kontrolliert werden kann.

Die Fig. 20 zeigt, wie verschiedene Solarzellen, beispielsweise nach den Fig. 8 und 9, in Serie geschaltet werden können, um ein Modul zu bilden. Wie gezeigt werden hier Federn 80 verwendet, um die oberen und unteren Elektroden oder Leiter elektrisch miteinander zu verbinden. Zwischen den Punkten A und B kann die dreifache Spannung einer Solarzelle abgegriffen werden.

Die Fig. 10 und 11 zeigen in schematischer Form eine mögliche Ausbildung eines Strahlungsdetektors. Eine strukturierte Si-Epi-Schicht 22 auf einem Glassubstrat 10 gebondet erzeugt viele, in sich geschlossene Kammern 72, die mit einer festen Gasmenge gefüllt sind. Die so gebildeten Kammern sind mit einer oberen Glasplatte 26 geschlossen. Trifft Strahlung durch das Glas in die jeweiligen Kammern 72, erwärmt sich das Gas, dehnt sich aus und verbiegt die durch das schichtartige Gebilde 22 gebildete Membran. Diese Dehnung kann mit Piezoelementen 74 detektiert werden. Wenn unterschiedliche Bereiche des Detektors für unterschiedliche Wellenlängen der zu detektierenden Strahlung verwendet werden sollen, so können beispielsweise in der oberen Glasplatte 26 Filter vorgesehen werden, die nur die jeweils zu detektierende Strahlung durchlassen.

In den Fig. 10 und 11 sind lediglich vier Kammern 72 gezeigt. In der Praxis werden es mehr sein.

Das Gebilde der Fig. 10 und 11 kann auch als Drucksensor verwendet werden. Eine strukturierte Si-Epi-Schicht, auf Glas gebondet, zeigt viele in sich abgeschlossene Kammern, die mit einer festen Gasmenge gefüllt sind. Ändert sich der Außendruck (Luftdruck oder mechanischer Druck), so verbiegen sich die Kammerwände. Solch eine Verbiegung kann auf jede Kammer einzeln mit einem Piezoelement detektiert werden.

Eine weitere mögliche Anwendung von schichtartigen, strukturierten Gebilden liegt in der Schaffung von besonderen Spiegeln (Mikrospiegeln mit besonderen Eigenschaften), die durch eine besondere Strukturierung der reflektierenden Oberfläche des schichtartigen Gebildes erzeugt werden kann.

Die Fig. 12A bis D zeigen eine Struktur ähnlich der der Fig. 6, ohne jedoch eine besondere Profilierung der porösen Schicht vorzunehmen.

Konkret ist in den Fig. 12A bis D ein Verfahren zur Herstellung eines Substrates, auf das mittels Epitaxie eine einkristalline Halbleiterschicht aufgebracht werden kann.

Als erster Schritt wird ein Substrat 10 aus einem Halbleitermaterial, vorzugsweise Silizium, behandelt, um eine poröse Schicht 18 in Plattenform mit planaren Grenzflächen zu erzeugen.

Das Klebemittel 56 – evtl. bereits mit Träger 58 – wird dann auf die poröse Schicht gebracht, so daß das Klebemittel die poröse Siliziumschicht 18 zumindest teilweise durchsetzt. Danach erfolgt die mechanische Trennung des Klebemittels vom Substrat. Handelt es sich bei dem Klebemittel um eine ausreichend mechanisch feste Verbindung, kann auf einen Träger verzichtet werden. Das heißt, das Klebemittel selbst bildet den Träger. Das Klebemittel kann aber eventuell mit dem Träger 58 verstärkt werden.

Die Trennung des Klebemittels, eventuell mit Träger,

vom Substrat 10 erfolgt so, daß die durch die Trennung gebildete Oberfläche mit porösem Halbleitermaterial der erwünschten Orientierung durchsetzt ist. Das Klebemittel mit dieser porösen Materialbelegung und evtl. mit einem Träger 58 auf dem der porösen Material abgewandten Seite bildet dann ein Substrat für die Durchführung von späteren Epitaxie-Verfahren.

Das Substrat 10, das üblicherweise Reste von porösem Material aufweisen wird, wird zunächst gereinigt, um diese Reste zu entfernen. Es wird dann eine neue poröse Schicht gebildet, so daß das Substrat 10 weiterverwendet werden kann.

Die Fig. 13A bis H zeigen ein Verfahren zur Herstellung einer Halbleiterschicht, die in bestimmten Bereichen monokristallin, in anderen Bereichen amorph ist.

Gemäß Fig. 13A liegt zunächst ein flaches Substrat vor, das aus monokristallinen oder polykristallinen Halbleitermaterial bestehen kann, beispielsweise Si.

Die Fig. 13B zeigt in sehr schematischer Form, daß die eine Oberfläche des Substrats durch die Einbringung von Rillen oder Löchern oder eines erwünschten Musters durch Schleifen oder Ätzen strukturiert wird, und zwar mit einer Strukturtiefe h .

Nach Fig. 13C wird in an sich bekannter Weise eine poröse Schicht 18 der Dicke $WPS \geq h$ erzeugt, z. B. durch anodisches Ätzen in HF.

Danach wird ein Klebstoff, z. B. Sol-Gel-Glas, auf die strukturierte Oberfläche des Substrats aufgebracht und dringt ganz oder teilweise in die poröse Schicht ein. Es bildet sich eine vom Klebstoff durchdrängte, poröse Schicht 18.

Danach erfolgt gemäß Fig. 13D die mechanische Trennung des Klebstoffes vom Substrat, wobei ein Teil der porösen Schicht 18 durchtränkt mit Klebstoff 56 am Klebstoff haftet. Das Substrat 10 kann nach einer geeigneten Oberflächenbehandlung (Entfernung der Reste der porösen Schicht und ggf. Neustrukturierung) weiter benutzt werden.

Das zweite Substrat, bestehend aus dem Klebstoff (evtl. mit Träger) und mit Klebstoff durchdrängtes, poröses Arbeitsmaterial, wird behandelt, beispielsweise poliert, um ein schichtartiges Gebilde zu schaffen, das in manchen Bereichen poröses Material enthält, und zwar in einer wohldefinierten Kristallorientierung, in anderen Bereichen aber kein poröses Material aufweist.

Danach erfolgt gemäß Fig. 13E ein ganzflächiges Abscheiden einer amorphen Schicht 76 auf die im Schritt 13F geschaffene Oberfläche 78.

Danach wird gemäß Fig. 13H beispielsweise eine Wärmebehandlung durchgeführt, so daß eine Festphasenkristallisation des amorphen Materials dort stattfindet, wo das im Klebstoff eingebettete poröse Material Nukleationskeime wohldefinierte Orientierung vorgibt. Dort, wo keine poröse Schicht eingelagert ist, bleibt das Material amorph. Die entsprechenden Stellen sind Stellen, wo gemäß Fig. 13B Vertiefungen 14 bei der Strukturierung des Substrats 10 ausgebildet wurden. Die Struktur gemäß Fig. 13H bildet nun den Ausgangspunkt für die Herstellung eines Produkts wie einen Flachfeldbildschirm. Es ist nämlich möglich, das Produkt der Fig. 13H so zu strukturieren, daß in den amorphen Bereichen Lumineszenz erzeugt wird, während in den monokristallinen Bereichen Ansteuertransistoren ausgebildet werden, die den Lumineszenzzustand im amorphen Bereich ansteuern.

Eine weitere interessante erfindungsgemäße Möglichkeit liegt darin, zunächst ein Substrat oberflächennah porös zu machen so wie vorher beschrieben, wobei in Abweichung von der bisherigen Beschreibung, ein Teil der porösen Schicht in eine einkristalline nichtporöse Schicht umgewan-

delt wird und zwar durch schnelles Aufschmelzen und anschließendes Erstarren, anstatt eine kristalline Si-Schicht mittels Epitaxie auf die poröse Schicht aufzubringen. Das heißt, eine oberste Lage der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht wird zumindest stellenweise aufgeschmolzen und wieder zum Erstarren gebracht.

Dies kann auch als eine Art Epitaxie auf porösem Untergrund verstanden werden, nur kommt das Material für die Epitaxie aus der porösen Schicht selbst. Nach der Erzeugung der einkristallinen nichtporösen Schicht durch Aufschmelzen und nachfolgendem Erstarren der porösen Schicht kann die erstarrte Lage entweder sofort vom Substrat getrennt werden oder es kann ein schichtartiges Gebilde auf die erstarrte Lage aufgewachsen und die erstarrte Lage anschließend vom Substrat getrennt werden.

Wie bisher erfolgt die Trennung unter Anwendung der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht als Sollbruchstelle durch die Erzeugung einer mechanischen Spannung innerhalb der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht oder an einer Grenzfläche der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht.

Das Aufschmelzen erfolgt vorzugsweise durch Bestrahlung mit einem Laserlichtpuls aus einem Excimer- oder Kupferdampfaser. Dies kann beispielsweise nach dem Verfahren erfolgen, wie in der Veröffentlichung "Ultra-large grain growth of Si films on glassy substrate" von Ishihara und M. Matsumura in *Electronics Letters*, 26. Oktober 1995, Heft 31, Nr. 22, Seiten 1956 bis 1957 beschrieben. Im Unterschied zu dem in dieser Veröffentlichung beschriebenen Verfahren soll hier poröses Si in einkristallines Si transformiert werden. Ein kurzer Lichtpuls ist im Vergleich zu einer Dauerbestrahlung, was ebenfalls möglich wäre, von Vorteil, weil man so allein den oberflächennahen Bereich aufschmelzen kann und tieferliegendes poröses Material nicht verändert. Ein technisches Problem könnte darin bestehen, daß die auftretenden thermischen Gradienten zu einem Abplatzen der kristallinen Schicht führen. Entweder kann dies durch geeignete Konditionierung des porösen Si vermieden werden oder man könnte die Schichtherstellung und das Ablösen in einem Schritt durchführen, was erfindungsgemäß möglich ist.

Alternativ zur Laserbehandlung kommt noch das Zonenziehen als Methode zum schnellen Aufheizen in Frage. Hierbei wird die poröse Schicht unter einem linienförmig gebündelten Elektronenstrahl oder Lichtstrahl hindurchgeführt, so daß eine flächige kristalline Schicht entsteht. Ein entsprechendes Verfahren geht aus der Veröffentlichung mit der Bezeichnung "A new fabrication method for multicrystalline silicon layers on graphite substrates suited for low-cost thin film solar cells" in *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41/42 (1996), Seite 119-126 von M. Pauli, T. Reindl, W. Krühler, F. Homberg und J. Müller, hervor, wobei diese Aufsatz von Elsevier Science B.V. veröffentlicht wurde.

Die Erfindung wird nunmehr von einem anderen Standpunkt beschrieben.

Im folgenden wird der Prozeß des perforierten Siliziums (Ψ -Prozeß) zur Herstellung von ultradünnen Siliziumschichten mit effizientem Lichteinfang erläutert. Hierfür wird auf der porösen Oberfläche eines strukturierten monokristallinen Siliziumsubstrats eine Siliziumschicht epitaktisch aufgewachsen. Mechanische Spannung bricht die poröse Schicht und trennt dadurch die epitaktische Schicht vom Substrat. Gemäß Röntgen-Beugungs-Analyse ist das $W_f = 5,8 \mu\text{m}$ dicke Siliziumschicht monokristallin. Messungen des Reflexionsvermögens und Strahlverfolgungs-Simulationen sagen einen maximalen Kurzschlußstrom von $j_{sc}^* = 36,5 \text{ mA/cm}^2$ für Schichten in der Form einer Waffel voraus,

wenn sie an Glas befestigt sind. Transport-Simulationen sagen eine Effizienz $\eta = 16$ bis 19% für eine Filmdicke von $W_f = 2$ bis 3 μm voraus.

1. Einleitung

Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silizium sind aus der Literatur z. B. [1] bekannt. Diese und nachfolgend genannte Druckschriften sind innerhalb eckiger Klammern numeriert und zum Zwecke der erleichterten Übersicht am Ende der Beschreibung in einer Liste aufgeführt. Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silizium stellen im wesentlichen drei Anforderungen: (i) das Wachsen einer kristallinen Siliziumschicht von hoher Qualität und großer Korngröße auf einem billigen Substrat, (ii) die Verwirklichung eines Lichteinfang-Schemas zur Kompensation der intrinsisch schwachen Absorption des nahen Infrarot in kristallinem Silizium, und (iii) eine wirkungsvolle Passivierung der Korngrenzen und Oberflächen.

Eine strukturierte, monokristalline Siliziumschicht auf einem Floatglas würde zur Erfüllung aller drei Anforderungen beitragen: (i) Monokristallines Material kann eine hohe Volumenqualität besitzen, und Floatglas ist ein billiges Substrat. (ii) Innovative Schichtstrukturen [2-4], wie beispielsweise die pyramidenförmige Schichtstruktur [4], erlauben das wirkungsvolle Einfangen von Licht. (iii) Der monokristalline Aufbau verhindert Korngrenzen-Rekombination und ermöglicht eine wirkungsvolle Oberflächen-Passivierung bei niedrigen Temperaturen [5]. Eine derartige Herstellung von dünnen und strukturierten monokristallinen Siliziumschichten wurde in der Literatur bislang nicht aufgezeigt.

Im folgenden wird der neuartige Prozeß des perforierten Siliziums zur Herstellung von strukturierten monokristallinen dünnen Schichten auf Floatglas erläutert. Dabei wird das Lichteinfang-Verhalten derartiger Schichten experimentell untersucht und die mögliche Effizienz der neuartigen Schichtstruktur wird theoretisch analysiert.

2. Prozeß des perforierten Siliziums

Die Epitaxie auf porösem Silizium wurde für die Herstellung von dünnen monokristallinen Siliziumschichten auf isolierenden Substraten eingehend untersucht [6]. In diesem Prozeß wächst eine epitaktische Schicht durch ein CVD-Verfahren bei Temperaturen $T > 1000^\circ\text{C}$ auf einem ebenen, monokristallinen Siliziumwafer mit einer porösen Oberfläche. Die epitaktische Schicht wird dann durch Waferbonden auf einen Isolator gebracht. Mechanisches Schleifen entfernt danach den Substratwafer. Anschließendes chemisches Ätzen der übriggebliebenen porösen Schicht vervollständigt den Prozeß. Das Fehlen von Lichteinfang-Eigenschaften, der Bonding-Prozeß und das Verbrauchen des Substrat-Wafers verhindern aus Kostengründen die Anwendung dieser Technik auf die Photovoltaik.

Im Gegensatz hierzu läßt sich der im folgenden vorgestellte Prozeß auf die Photovoltaik anwenden, da der Prozeß das Lichteinfangen erleichtert, Bondingprozesse vermeidet und den Substratwafer nicht aufbraucht. Fig. 1A bis F verdeutlichen Schritt für Schritt den Prozeß, der eine strukturierte monokristalline Siliziumschicht auf Glas produziert:

- a) Ein monokristalliner Siliziumsubstratwafer erhält eine Oberflächenstruktur durch jegliche Art von Ätzen oder mechanischem Schleifen. Dabei sind Strukturen möglich, die noch viel komplexer sind als die umgekehrten regulären Pyramiden der Periodizität p in Fig. 1A.
- b) Die Oberfläche des Substrats wird in eine poröse Si-

lizienschicht (porous Si-layer, PSL) der Dicke W_{ps} umgewandelt. Die Orientierung des Silizium in der PSL gibt die Information über die Substratorientierung weiter.

c) Anschließend wird Silizium auf die PSL epitaktisch aufgewachsen. Eine Epitaxietechnik von geringer Temperatur ist von Vorteil, da die Oberflächenbeweglichkeit der Siliziumatome an der inneren Oberfläche der PSL bei Temperaturen oberhalb von 850°C zu einem Sinterprozeß führt [7].

Zu diesem Zeitpunkt ist die Außenfläche der epitaktischen Schicht frei zugänglich. Jeder Prozeß, der bei Temperaturen unterhalb von ungefähr 850°C arbeitet, kann verwendet werden, um den Emitter der Zelle zu bilden. Sowohl ein epitaktischer Emitter als auch ein Inversionsschicht- oder ein Heteroübergang-Emitter sind möglich. Für die Oberflächenpassivierung und die Gitterbildung sollten innovative Techniken verwendet werden, die beispielsweise in [5, 8, 9] beschrieben sind.

d) Ein darüber liegendes Substrat (beispielsweise Glas) wird mit einem transparenten Klebstoff an der Vorderfläche befestigt. Die Temperaturbeständigkeit des darüber liegenden Substrats und des Klebstoffes bestimmen die maximale Prozeßtemperatur aller nachfolgenden Prozeßschritte.

e) Die im Vergleich zu dem Substrat-Silizium geringe mechanische Stärke der PSL wird ausgenutzt, um die Zelle vom Substrat zu trennen. Eine Vielzahl von Vorgehensweisen ist möglich: Schock-Erhitzen, Auffüllen der Löcher mit Flüssigkeiten oder Gasen, die zum Expandieren gebracht werden, Verspannen der PSL durch Druck- oder Zugspannung, oder Ultraschallbehandlung. In all diesen Fällen fungiert die PSL wie eine Perforation im Silizium (Psi), daher der Name Ψ .

f) Die Rückseite der Zelle ist zugänglich für Oberflächenpassivierung und die Bildung eines Reflektors. Ein abgesetzter Reflektor kann auch dazu dienen, Punktkontakte zu bilden, die einer geringen Rekombination der Minoritäts-Ladungsträger zuträglich sind.

Der freie Zugang auf die Rück- und Vorderfläche ist ein intrinsischer Vorteil des Ψ -Prozesses über Prozesse, die Silizium direkt auf einem isolierenden Substrat ablagern.

Die Bildung der PSL verbraucht eine Dicke $W_{ps}/\cos(\alpha)$ des Substratwafers, der so strukturiert ist, daß die Kristallflächen in einem Winkel α zu der makroskopischen Zelloberfläche stehen. Nach dem Entfernen des gesamten übriggebliebenen porösen Siliziums behält das Substrat die ursprüngliche Oberflächen-Morphologie (Fig. 1A) bei, solange $W_{ps}/p \ll 1$. Andernfalls werden die Kanten und Spitzen abgerundet mit einem Krümmungsradius W_{ps} , wie in Fig. 1E dargestellt. Somit kann das Substrat für ausreichend kleine Verhältnisse W_{ps}/p mehrmals wiederverwendet werden, bis eine neue Strukturierung des Substratwafers notwendig wird.

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1 Vorbereitung der Probe

Ein monokristalliner Siliziumwafer des p^+ -Typs, zu $10^{19}/\text{cm}^3$ mit Bor dotiert, in (100)-Richtung orientiert und von vier Zoll Durchmesser, erhält durch Photolithographie und anisotropes Ätzen mit KOH eine Struktur von umgekehrten Pyramiden mit der Periodizität $p = 13 \mu\text{m}$. Anodisches Ätzen in verdünntem HF erzeugt eine $W_{ps} = 6 \mu\text{m}$

dicke poröse Siliziumschicht in einem Zeitraum von ungefähr 2 Minuten. Vor der Epitaxie wird die Probe für 10 min. auf ca. 850°C erhitzt, um das natürlich vorkommende Oxid von der PSL-Oberfläche zu entfernen. Eine epitaktische G-dotierte Siliziumschicht der Dicke $W_{PS} = 5,8 \mu\text{m}$ wird durch Ion-Assisted-Deposition-Technik (IAD) [10] bei 700°C aufgewachsen. Die Wachstumsrate beträgt $4 \mu\text{m/h}$ auf ebenen Oberflächen. Transparentes Poly-(Ethylen-Phtalat) befestigt Glasflächen der Größe $2 \times 2 \text{ cm}^2$ an der epitaktischen Schicht. Eine Ultraschall-Behandlung von etwa 2 min. destabilisiert die PLS-Schicht und erleichtert das mechanische Entfernen der epitaktischen Schicht ohne chemisches Ätzen. Es ist auch möglich, die epitaktische Schicht und das Substrat ohne die Behandlung mit Ultraschall voneinander zu trennen.

3.2 Charakterisierung der Probe

Fig. 2 und 4 zeigen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer freistehenden Silizium-Waffelstruktur, die mit dem γ -Prozeß hergestellt wurde. Außer der Ultraschall-Behandlung wurde vor den Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen keine weitere Reinigung vorgenommen. Die perspektivische Draufsicht der Fig. 2 zeigt reguläre umgekehrte Pyramiden, die Nachbildungen der ursprünglichen Oberflächenstruktur des Substratwafers sind. Fig. 4 zeigt in schräger Ansicht den Querschnitt der Waffelstruktur. Die Pyramidenspitzen zeigen nach unten. Es sind keine Risse zu sehen. Die Schichtdicke senkrecht zu den pyramidenförmigen Kristallflächen beträgt $W_f = 5,8 \mu\text{m}$. Die Oberseite weist in den Fig. 2 und 4 nicht sichtbare Vertiefungen auf, deren Tiefe und Durchmesser jeweils weniger als $0,1 \mu\text{m}$ betragen, wodurch eine Art Mikrorauigkeit gegeben ist. Diese Vertiefungen hängen mit der IAD-Technik zusammen, da sie auch bei flachen epitaktischen Schichten auftreten, die auf nicht-strukturiertem Substratsilizium wachsen.

Hall-Messungen an einer Schicht, die auf einem nicht-strukturierten monokristallinen Substrat von hohem spezifischen Widerstand abgelagert wurde, ergeben eine Konzentration des elektrisch aktiven Dotierungsstoffes Ga von $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und eine Lochbeweglichkeit von $186 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Fig. 14 zeigt das CuK_α -Röntgen-Beugungsspektrum der Silizium-Waffel auf Glas im Vergleich zu dem Spektrum des monokristallinen Siliziumsubstrats. Die Intensität ist in logarithmischem Maßstab dargestellt. Alle Peaks treten an denselben Winkeln auf. Somit ist die Siliziumwaffelstruktur monokristallin und weist dieselbe Orientierung auf wie der Substratwafer. Nur der große (400) Peak stammt vom Silizium. Alle anderen Peaks sind mehr als 2 Größenordnungen geringer und sind Artefakte des Röntgengerätes. Die höhere Hintergrundintensität der epitaktischen Schicht ist durch das amorphe Glassubstrat verursacht. Folglich ermöglicht die IAD-Technik [10] das epitaktische Aufwachsen auf poröse Substrate.

Die Lebensdauer der Substrat-Minoritätsladungsträger ist einer der kritischen Materialparameter einer Solarzelle. Die Oberfläche muß gut passiviert sein, um die Substrat-Lebensdauer zu messen. Daher wird eine freistehende Silizium-Waffel auf beiden Seiten bei 1000°C oxidiert. Die Oberflächen werden mit einer Korona-Entladungskammer [11] geladen, um die Minoritätsladungsträger von den Rekombinationszentren an der Oberfläche zurückzustoßen.

Fig. 15 zeigt den Verlauf des Mikrowellen-Reflexionsvermögens nach Anregung mit einem optischen Puls von 20 ns. Die Probe wird um eine Viertel Mikrowellen-Wellenlänge über einen Metallreflektor angeordnet, um optimale Empfindlichkeit zu erreichen [12]. Der Abfall ist nicht streng mono-exponentiell. Er läßt jedoch die Lebensdauer auf $\tau =$

$0,27 \mu\text{s} \pm 0,08 \mu\text{s}$ schätzen. Der langsame Abfall für Zeiten $t > 0,6 \mu\text{s}$ wird durch Entweichen (de-trapping) von Ladungsträgern in flachen Niveaus verursacht. Die Elektronen-Beweglichkeit wurde nicht gemessen. Jedoch wurde in Betracht der gemessenen Lochbeweglichkeit $\mu = 186 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ als untere Grenze für die Elektronen-Beweglichkeit eine Minoritätsladungsträger-Diffusionslänge $L > 11 \mu\text{m}$ berechnet, die größer ist als die Filmdicke $W_f = 5,8 \mu\text{m}$.

Für Dünnfilm-Zellen ist der Lichteinfang wesentlich. Leider kann das optische Verhalten der verklebten Waffelstruktur, die wie in Fig. 1F schematisch gezeigt hinter der Probe mit einem Al-Spiegel versehen ist, nicht gemessen werden, ohne die Probe zu kontaktieren. Daher wird das Kurzschlußstrom-Potential der Probe abgeschätzt aus einem Vergleich mit einem gemessenen hemisphärischen Reflexionsvermögen und einer Strahlverfolgungs-Simulation mit dem Programm SUNRAYS [13]. Es hat sich gezeigt, daß der abgesetzte Reflektor die optischen Verluste in dem Al wesentlich vermindert [2].

Fig. 16 zeigt das gemessene (durchgezogene Linie) und das berechnete (Kreise) hemisphärische Reflexionsvermögen. Die Strahlverfolgungs-Simulation reproduziert näherungsweise die Messung ohne Anpassung der optischen Parameter. Kleine Abweichungen zwischen der Abmessung und der Simulation werden qualitativ durch die Mikrorauigkeit der pyramidenförmigen Kristallflächen erklärt, die in der Simulation nicht berücksichtigt wurde [2]. SUNRAYS errechnet einen maximalen Kurzschlußstrom $j_{sc}^* = 36,5 \text{ mA/cm}^2 \pm 0,5 \text{ mA/cm}^2$ aus der simulierten Absorption (Dreiecke) für die $W_f = 5,8 \mu\text{m}$ dicke Waffel mit einer Strukturperiodizität $p = 13 \mu\text{m}$ bei Bestrahlung mit einem AM 1,5G Spektrum von 1000 W/m^2 . Die Fehlerbalken resultieren aus der Statistik der Monte-Carlo-Simulation.

4. Mögliche Effizienz

Die mögliche Effizienz kristalliner Siliziumschichten mit der in den Fig. 2 und 4 gezeigten Form wird durch theoretische Modellierung untersucht. Das optische Modell verwendet Strahlverfolgung durch SUNRAYS, wie vorstehend beschrieben. Die Rate der Minoritätsladungsträger-Erzeugung wird in der Siliziumschicht räumlich homogen gesetzt und aus j_{sc}^* und dem Zellenvolumen berechnet. Zusätzlich zum optischen Modell ist ein Modell für den Elektronentransport erforderlich. Die komplexe, dreidimensionale Ladungsträger-Diffusion in der Siliziumwaffel wird durch einen rein eindimensionalen Transport senkrecht zu den pyramidenförmigen Kristallflächen angenähert. Die Effizienz der Zelle hängt von der Minoritätsladungsträger-Diffusionslänge L und der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (surface recombination velocity, SRV) S ab. Es ist sehr wichtig, die Zelldicke W_f zu optimieren, um die mögliche Effizienz für feste L und S richtig einzuschätzen [14]. Daher variiert die Simulation die Filmdicke W für eine optimale Zelleneffizienz. Es wird eine Silizium-Zelle angenommen mit einem Emmitter, der zu 10^{19} cm^{-3} P-dotiert und $0,5 \mu\text{m}$ dick ist, und mit einer Basis, die zu 10^{18} cm^{-3} B-dotiert ist. Bei dicken $W < 1 \mu\text{m}$ sind die Basis und der Emmitter von gleicher Dicke. Die Diffusionslänge L und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S werden für die Basis und den Emmitter gleichgesetzt, um die Anzahl der freien Parameter zu verringern. Die Rekombination in der Raumladungszone ist in [15] erklärt. Die Beweglichkeitswerte und Parameter der Bandlückenverengung von c-Silizium sind der Druckschrift [14] entnommen.

Fig. 17 zeigt die Effizienz (durchgezogene Linie) bei optimaler Zelldicke (gestrichelte Linie) für einen weiten Bereich der Parameter S und L . Bei einer Diffusionslänge $L =$

11 μm wird in Abhängigkeit von der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S eine Energieumwandlungs-Effizienz von 16 bis 19% bei einer optimalen Zellenlänge von 2 bis 3 μm berechnet (Punkte). Eine Effizienz von 16%, entsprechend einer SRV $S = 10^4 \text{ cm/s}$, wäre ein großer Erfolg für eine 2 μm dünne kristalline Siliziumsolarzelle auf Glas. Die Ablagerung einer $W_f = 2 \mu\text{m}$ dünnen Schicht braucht 50 min. bei der derzeit angewandten IAD-Technik.

5. Zusammenfassung

Der neuartige Prozeß des perforierten Siliziums (Ψ -Prozeß) wurde erläutert. Die Epitaxie auf einem strukturierten, monokristallinem Siliziumsubstrat und die mechanische Trennung der epitaktischen Schicht vom Substrat ergeben ultradünne, monokristalline strukturierte Siliziumschichten auf jedem Typ von Glas. Messungen des Reflexionsvermögens zeigen eine optische Absorption, die einer maximalen Kurzschlußstromdichte $j_{sc}^* = 36,5 \text{ mA/cm}^2$ entspricht. Theoretisch ist die Materialqualität ausreichend für eine Effizienz von 16 bis 19% bei einer optimalen Zellenlänge, die von $W_f = 2$ bis 3 μm reicht.

Weitere Möglichkeiten des w-Prozesses liegen in einer geringen Dicke $W_{ps} < 1 \mu\text{m}$ der porösen Schicht, um den Materialverbrauch zu verringern und eine oftmalige Wiederverwendbarkeit des Substratwafers zu ermöglichen. Eine weitere Erhöhung der Ablagerungsrate ist ebenfalls möglich. Ultradünne Schichten von 100 cm^2 Größe können problemlos produziert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] J.H. Werner, R. Bergmann, und R. Brendel, in "Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics", Vol. 34, herausgegeben von R. Helbig (Vieweg, Braunschweig, 1994), Seite 115
- [2] R. Brendel, in "Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conf.", Her. W. Freisleben, W. Palz, H.A. Ossensbrink, und P. Helm, (Stephens, Bedford, 1995), Seite 436
- [3] D. Thorp, P. Campbell und S.R. Wenham, "Progress in Photovoltaics 4", 205 (1996)
- [4] R. Brendel, R.B. Bergmann, P. Lölgen, M. Wolf und J.H. Werner, "Appl. Phys. Lett. 70", 390 (1997)
- [5] T. Lauinger, J. Schmid, A.G. Aberle und R. Hezel, "Appl. Phys. Lett. 68", 1232 (1996)
- [6] N. Sato, K. Sakaguchi, K. Yamagata, Y. Fujiyama und T. Yonchara, "J. Electrochem. Soc. 142", 3116 (1995)
- [7] C. Oules, A. Halimaoui, J.L. Regolini, R. Herino, A. Perio, D. Bensahel und G. Bomchil, "Materials Science and EngineeringB4", 435 (1989)
- [8] R. Hezel, in "Proc. 24th IEEE Photovoltaic Specialists conf.", (IEEE, New York, 1995), Seite 1466
- [9] G. Willeke und P. Fath, "Appl. Phys. Lett. 64", 1274 (1994)
- [10] S. Oelting, D. Martini und D. Bonnet, in "Proc. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conf.", herausgegeben von R. Hill, W. Palz und P. Helm, (H.S. Stephens, Bedford, 1994), Seite 1815
- [11] M. Schöffthaler und R. Brendel, in "Proc. 1st World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, (IEEE, New York, 1994), Seite 1509
- [12] M. Schöffthaler und R. Brendel, "J. Appl. Phys. 77", 3162 (1995)
- [13] R. Brendel, "Progress in Photovoltaics 3", 25 (1995)
- [14] M.J. Stocks, A. Cuevas und A.W. Blakers, "Progress in Photovoltaics 4", 35 (1996)
- [15] S.C. Choo, "Solid-St. Electron 39", 308 (1996), Eq. 3

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schichtartigen Gebilden, bei dem auf oder aus einem, beispielsweise aus monokristallinem p-Typ oder n-Typ Si bestehenden Substrat eine Hohlräume aufweisende, vorzugsweise poröse Materialschicht erzeugt wird und daraufhin das schichtartige Gebilde oder ein Teil davon auf die Hohlräume aufweisende oder poröse Materialschicht aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das schichtartige Gebilde oder ein Teil davon unter Anwendung der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht als Sollbruchstelle durch die Erzeugung einer mechanischen Spannung innerhalb der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht oder an einer Grenzfläche der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht vom Substrat getrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der porösen Schicht, auf welche das schichtartige Gebilde oder ein Teil davon aufgebracht wird, plan ausgebildet wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Substrats vor der Erzeugung der porösen Schicht strukturiert wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der porösen Schicht strukturiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Substrats durch eines oder mehrere der nachfolgenden Verfahren strukturiert wird:
 - a) durch ein photolithographisches Verfahren,
 - b) durch eine Ätzbehandlung, z. B. durch eine Behandlung von n- oder p-Silizium mit KOH zur Erzeugung von zufälligen Pyramiden an der Oberfläche des Substrates,
 - c) durch ein chemisches Verfahren,
 - d) durch mechanisches Fräsen,
 - e) durch Laserbehandlung.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der porösen Schicht durch eines oder mehrere der nachfolgenden Verfahren strukturiert wird:
 - a) durch ein photolithographisches Verfahren,
 - b) durch eine Ätzbehandlung, z. B. durch eine Behandlung von n- oder p-Silizium mit KOH zur Erzeugung von zufälligen Pyramiden an der Oberfläche des Substrates,
 - c) durch ein chemisches Verfahren,
 - d) durch mechanisches Fräsen,
 - e) durch Laserbehandlung,
 - f) durch mechanisches Prägen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtartige Gebilde zumindest teilweise durch ein Epitaxie-Verfahren (Homoepitaxie oder Heteroepitaxie) auf die poröse Oberfläche aufgebracht wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß durch das Epitaxie-Verfahren mindestens eine zum schichtartigen Gebilde gehörende Halbleiterschicht auf die Oberfläche der porösen Schicht aufgebracht wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtartige Gebilde zumindest teilweise durch die Abscheidung einer Metallschicht, beispielsweise in Form einer Aluminiumfolie oder eines Aluminiumbleches, welche bzw.

welches durch Erwärmung und Oberflächendiffusion an das benachbarte Material des schichtartigen Gebildes angebracht wird, ausgebildet wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt der Ausbildung des schichtartigen Gebildes die Anbringung eines Dielektrikums bspw. in Form einer transparenten oder lichtdurchlässigen Fensterschicht, z. B. durch das Sol-Gel-Verfahren oder mittels eines Klebstoffs, umfaßt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Trägerschicht vorgesehen wird, welche entweder mit dem schichtartigen Gebilde in Verbindung gebracht wird, bspw. durch Verklebung, durch Waferbonden oder durch ein Diffusionslötverfahren, oder als Teil des schichtartigen Gebildes ausgebildet wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Trennung des schichtartigen Gebildes vom Substrat eine weitere Struktur auf der die Sollbruchstelle bildenden, gegebenenfalls strukturierten Oberfläche des schichtartigen Gebildes erzeugt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Erzeugung der weiteren Struktur, die durch die Sollbruchstelle gebildete Oberfläche gereinigt und/oder teilweise abgetragen und/oder neu strukturiert oder porös gemacht wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Trennung des schichtartigen Gebildes vom Substrat an der vorgesehenen Sollbruchstelle das Substrat mit oder ohne dem Rest der porösen Schicht erneut als Substrat zur Aufbringung eines schichtartigen Gebildes verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei erneuter Verwendung eines Substrats mit einer strukturierten porösen Schicht, d. h. einer nicht planparallelen Plattenform aufweisenden porösen Schicht, diese einem beispielsweise durch Ätzen oder durch ein Ultraschallreinigungsverfahren durchgeführten Reinigungsschritt unterzogen wird.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf die dem Substrat abgewandten Oberfläche des schichtartigen Gebildes vor oder nach der Trennung des schichtartigen Gebildes vom Substrat eine weitere poröse Schicht erzeugt wird und hierauf ein weiteres schichtartiges Gebilde aufgebracht wird, wobei das Verfahren gegebenenfalls mehrfach wiederholt wird, wodurch eine Vielzahl von schichtartigen Gebilden, insbesondere strukturierten schichtartigen Gebilden übereinander entstehen, die jeweils vom benachbarten schichtartigen Gebilde durch eine, eine Sollbruchstelle bildende poröse Schicht getrennt sind, wobei nach Erzeugung einer solchen mehrfachen Struktur die einzelnen schichtartigen Gebilde durch die Erzeugung einer mechanischen Spannung innerhalb oder an einer Grenzfläche der jeweiligen porösen Schicht voneinander getrennt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Trennung der einzelnen schichtartigen Gebilde und gegebenenfalls nach der Entfernung von Resten der porösen Schicht, weitere Strukturen auf der einen und/oder anderen freien Oberfläche der jeweiligen schichtartigen Gebilde erzeugt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Trennung der einzelnen schicht-

artigen Gebilde von der mehrfachen Struktur diese jeweils mit einer Trägerschicht versehen oder an einem Träger befestigt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 16, 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß auf den ursprünglich dem Substrat zugewandten Oberflächen der so gebildeten schichtartigen Gebilde jeweils weitere Strukturen durch Epitaxie-Verfahren, aufgewachsen werden.

20. Verfahren zur Herstellung eines Substrats für die Halbleiter-Epitaxie, dadurch gekennzeichnet, daß man auf oder aus einem ersten Substrat eine Hohlräume aufweisende oder poröse Schicht gegebenenfalls mit einer strukturierten freien Oberfläche erzeugt oder anbringt, welche beispielsweise parallel zueinander angeordneten Rillen aufweist, daß man ein zweites Substrat auf die freie, gegebenenfalls strukturierte Oberfläche der porösen Materialschicht anbringt und das zweite Substrat anschließend vom ersten Substrat unter Anwendung der porösen Schicht als Sollbruchstelle durch die Erzeugung einer mechanischen Spannung derart abtrennt, daß eine Schicht oder Abschnitte der porösen Materialschicht auf dem zweiten Substrat haften bleibt bzw. bleiben, wodurch das zweite Substrat für Epitaxie-Verfahren verwendbar ist.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Trennung des zweiten Substrats vom ersten Substrat die Rest der porösen Schicht vom ersten Substrat entfernt, eine neue poröse Schicht auf dem ersten Substrat erzeugt und das Verfahren nach Anspruch 20 wiederholt wird, wobei dieses Verfahren mehrmals wiederholbar sein kann, um ausgehend von einem ersten Substrat eine Vielzahl von zweiten Substraten zu erzeugen.

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Anbringung des zweiten Substrats auf das erste Substrat mittels eines Klebemittels erfolgt.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Abtrennung des zweiten Substrats vom ersten Substrat die freie, mit Abschnitten des porösen Materials abgedeckte Oberfläche des zweiten Substrats mit einer Schicht aus amorphem Silizium bedeckt wird und durch eine anschließende Wärmebehandlung das amorphe Silizium an Stellen, wo es die Abschnitte überdeckt, in monokristallines Silizium umgewandelt wird, so daß ein erwünschtes Muster aus amorphem Silizium und monokristallinem Silizium auf dem zweiten Substrat vorliegt, beispielsweise zur Erzeugung eines Flachbildschirms.

24. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine aus einem Einkristall-Halbleitermaterial, bspw. p- oder n-Si, bestehende zylindrische Stange an ihrer Oberfläche kontinuierlich behandelt wird, um eine poröse Oberflächenschicht zu erzeugen, z. B. indem die Mantelfläche der Stange während einer Rotation um die Zylinderachse in ein HF-Bad eingetaucht wird und ein elektrischer Spannungsabfall mit entsprechendem Stromfluß von der Stange zu einer im HF-Bad angeordneten Elektrode erzeugt wird, während die erzeugte poröse Oberflächenschicht kontinuierlich von der Stange, bspw. durch eine auf die Oberfläche kontinuierlich aufgebraachte Trägerschicht, abgezogen wird, und daß das schichtartige Gebilde anschließend auf die Oberflächenschicht, insbesondere die der Trägerschicht gegenüberliegende freie Oberfläche der abgezogenen Oberflächenschicht, aufgewachsen wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß die abgezogene Schicht in eine Rohrform gebracht wird und anschließend durch ein Epitaxie-Verfahren in ein monokristallines Rohr umgewandelt wird.

26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung der innerhalb der porösen Schicht wirkenden mechanischen Spannung, die zur Trennung des schichtartigen Gebildes oder eines Teils davon vom Substrat führt, durch eines der nachfolgenden Verfahren erzeugt wird:

- a) durch Abheben des schichtartigen Gebildes vom Substrat,
- b) durch eine Ultraschallbehandlung,
- c) durch Erzeugung starker thermischer Gradienten, beispielsweise durch Stromfluß durch die poröse Schicht oder Beleuchtung von einer Seite, oder
- d) durch Ausdehnung oder Zustandsänderung (von der Flüssigphase zur Dampfphase, von der Flüssigphase zur Festphase, bspw. durch Einführen von Wasser) von einem in die Poren der porösen Schicht eingefüllten Fluid (Gas oder Flüssigkeit) bzw. Lösungsmittel.

27. Verfahren zur Herstellung von schichtartigen Gebilden, bei dem auf oder aus einem, beispielsweise aus monokristallinem p-Typ oder n-Typ Si bestehenden Substrat eine Hohlräume aufweisende, vorzugsweise poröse Materialschicht erzeugt wird dadurch gekennzeichnet, daß eine oberste Lage der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht zumindest stellenweise aufgeschmolzen wird, beispielsweise mittels eines Laserstrahls, eines Elektronenstrahls oder eines fokussierten Lichtstrahls und danach zur Erzeugung einer einkristallinen nichtporösen Schicht zum Erstarren gebracht wird und die erstarrte Lage ggf. nach dem aufwachsen eines schichtartigen Gebildes darauf unter Anwendung der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht als Sollbruchstelle durch die Erzeugung einer mechanischen Spannung innerhalb der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht oder an einer Grenzfläche der Hohlräume aufweisenden oder porösen Schicht vom Substrat getrennt wird.

28. Substrat, insbesondere aus einkristallinem Halbleitermaterial und mit einer porösen Materialschicht auf der Oberfläche des Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß die freie Oberfläche der porösen Materialschicht eine Strukturierung aufweist.

29. Substrat nach Anspruch 28 in Kombination mit einem auf die Oberfläche der porösen Schicht durch ein Epitaxie-Verfahren (Homoepitaxie- oder Heteroepitaxie-Verfahren) aufgewachsenen schichtartigen Gebilde.

30. Substrat nach Anspruch 28 in Kombination mit einem auf der strukturierten Oberfläche der porösen Schicht haftenden zweiten Substrat.

31. Substrat nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftung zwischen dem zweiten Substrat und der porösen Schicht durch einen Klebstoff, durch ein Bond-Verfahren oder durch ein Diffusionslötverfahren oder durch ein Epitaxie-Verfahren realisiert ist.

32. Substrat aus einem beliebigen Feststoff mit an mindestens der einen Oberfläche des Substrats haftenden Abschnitten eines porösen einkristallinen Halbleitermaterials, wobei die Kristallausrichtung in jedem Abschnitt zumindest im wesentlichen gleich ist.

33. Substrat nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß darauf eine Schicht aus amorphem Silizium aufgebracht ist, das ggf. an Stellen wo es die Ab-

schnitte abdeckt, die aus porösem einkristallinem Halbleitermaterial bestehen in einkristallines Material umgewandelt ist, wobei das Substrat vorzugsweise in einem Flachfeldbildschirm Verwendung findet.

34. Substrat nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Substrat abgewandte Oberfläche des schichtartigen Gebildes aus einkristallinem Halbleitermaterial besteht mit der gleichen Strukturierung wie die vorher freie Oberfläche der porösen Schicht des Substrats, wobei diese Strukturierung auch entfallen kann, d. h. es kann sich um eine planare Oberfläche handeln, und daß sie ebenfalls als poröse Schicht realisiert ist mit einem weiteren, auf dieser porösen strukturierten Schicht angeordneten schichtartigen Gebilde, das vorzugsweise dem ersten schichtartigen Gebilde gleicht, wobei diese Struktur sich beliebig oft wiederholt.

35. Substrat bestehend aus einem Streifen eines flexiblen Feststoffes mit einem Streifen aus einem porösen einkristallinen Halbleitermaterial auf einer Oberfläche des streifenartigen Substrats.

36. Substrat nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht verspannt ist.

37. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche 28-35, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht oder die porösen Schichten und mindestens ein Teil des schichtartigen Gebildes aus n-Si oder p-Si besteht bzw. bestehen oder aus einem beliebigen Halbleitermaterial oder aus einem beliebigen Verbindungshalbleiter, bspw. InP.

38. Photozelle bestehend aus einer transparenten Platte, vorzugsweise aus Glas, darunter ein schichtartiges Gebilde, insbesondere aus Si mit mindestens einer strukturierte Lichtfallen aufweisenden Oberfläche, einem p-n Übergang sowie Kontakte zum p-Typ und n-Typ Si und einem Reflektor, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Si um monokristallines Si handelt, daß zwischen der transparenten Platte und dem Si des einen Leistungstyps (p-Typ oder n-Typ) eine Elektrode vorgesehen ist, vorzugsweise eine Gitterelektrode, insbesondere eine transparente Elektrode, und daß das Si des jeweils anderen Leistungstyps auf der der transparenten Platte abgewandten Seite des Si des erstgenannten Leistungstyps und auf dem Reflektor angeordnet ist.

39. Photozelle nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtartige Gebilde aus einer Schicht p-Si und einer Schicht n-Si besteht, wobei die n-Si Schicht unterhalb der transparenten Platte und oberhalb der p-Si Schicht angeordnet ist.

40. Photozelle nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtartige Gebilde aus einer n-Si Schicht besteht, daß der Reflektor aus Aluminium besteht und durch Diffusion in die n-Si Schicht diese in p-Si umwandelt.

41. Strahlungsdetektor, bestehend aus einem Substrat mit mehreren, in diesem Substrat angeordneten Vertiefungen, einer Schicht eines Halbleitermaterials, die über dem Substrat angeordnet ist und die Vertiefungen auskleidet und überdeckt, einer transparenten Platte, die die Vertiefungen abdeckt sowie Piezosensoren, die die aufgrund des Lichteinfalls auftretende Verbiegung der durch die Schicht des Halbleitermaterials gebildeten Membran erfassen, wobei die einzelnen Vertiefungen für jeweilige Strahlungswellenlängen auslegbar sind, beispielsweise durch in die transparente Platte in-

tegrierte oder auf dieser aufgebrachte Filter.

Hierzu 12 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

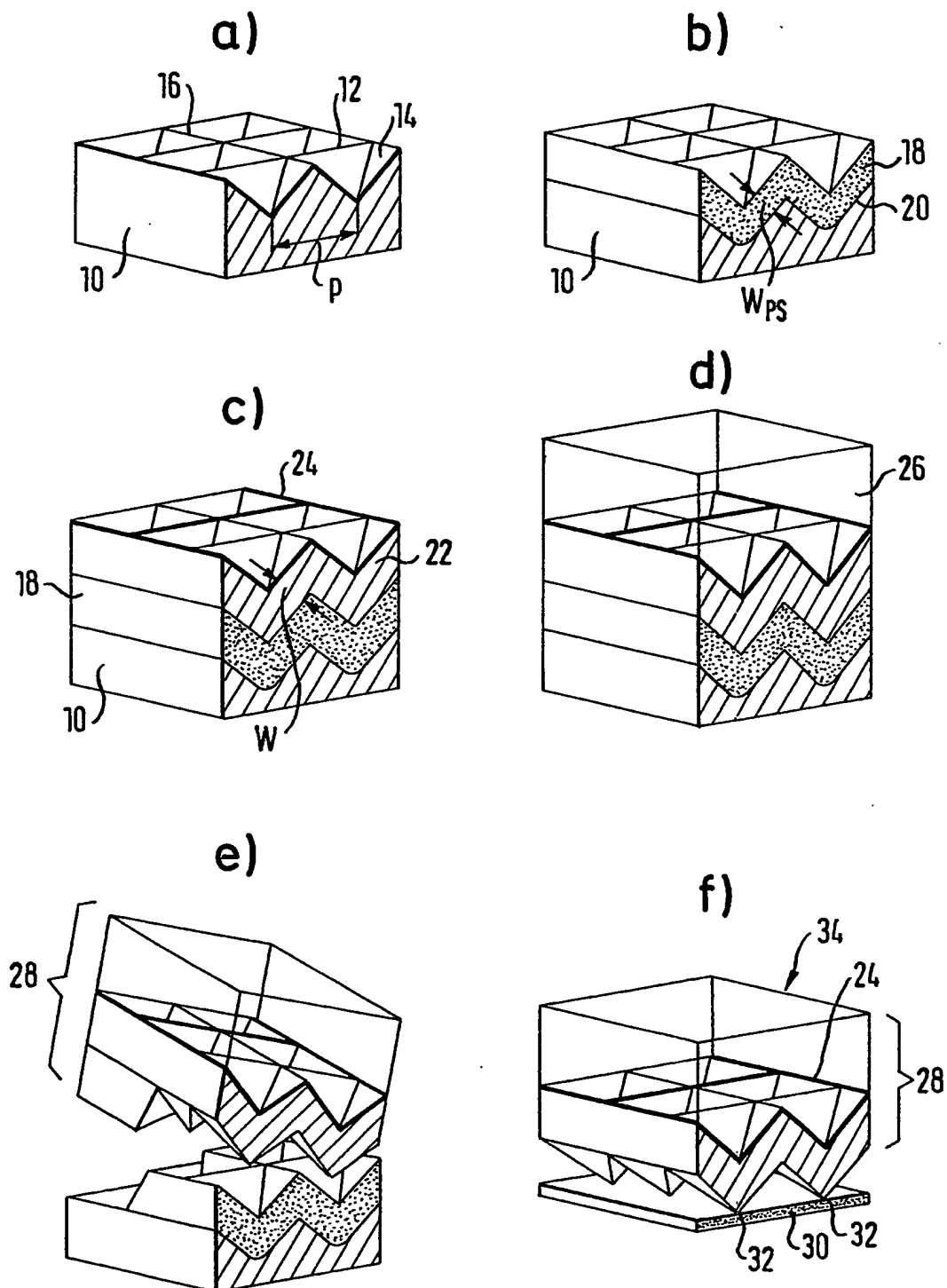


FIG. 2

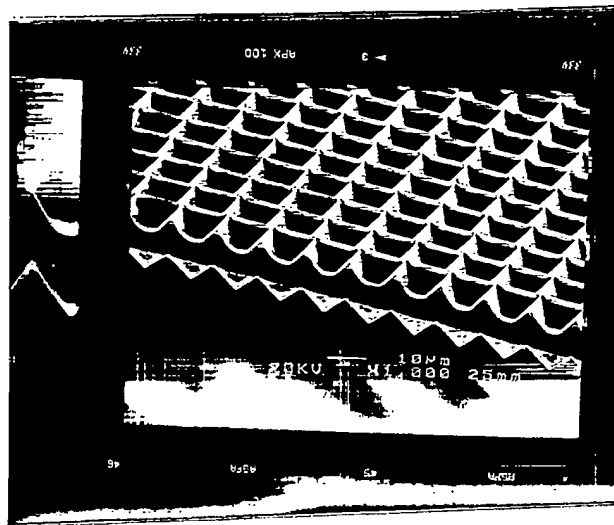


FIG. 3

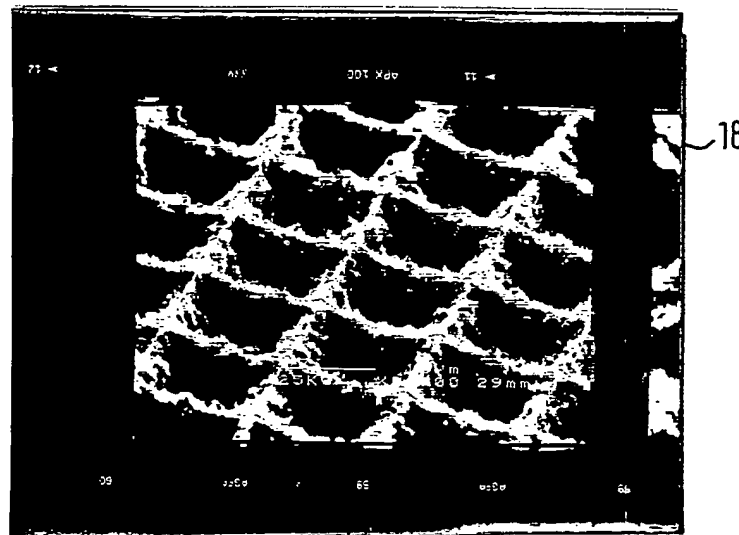


FIG. 4

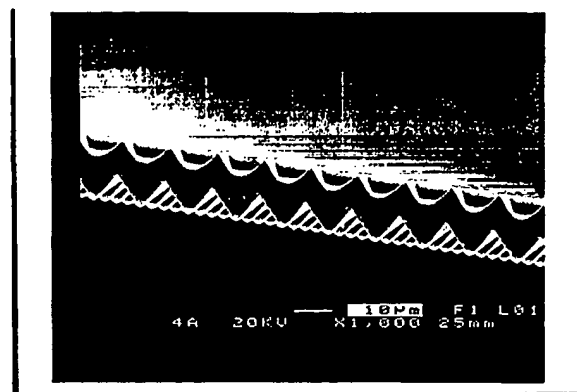


FIG. 5

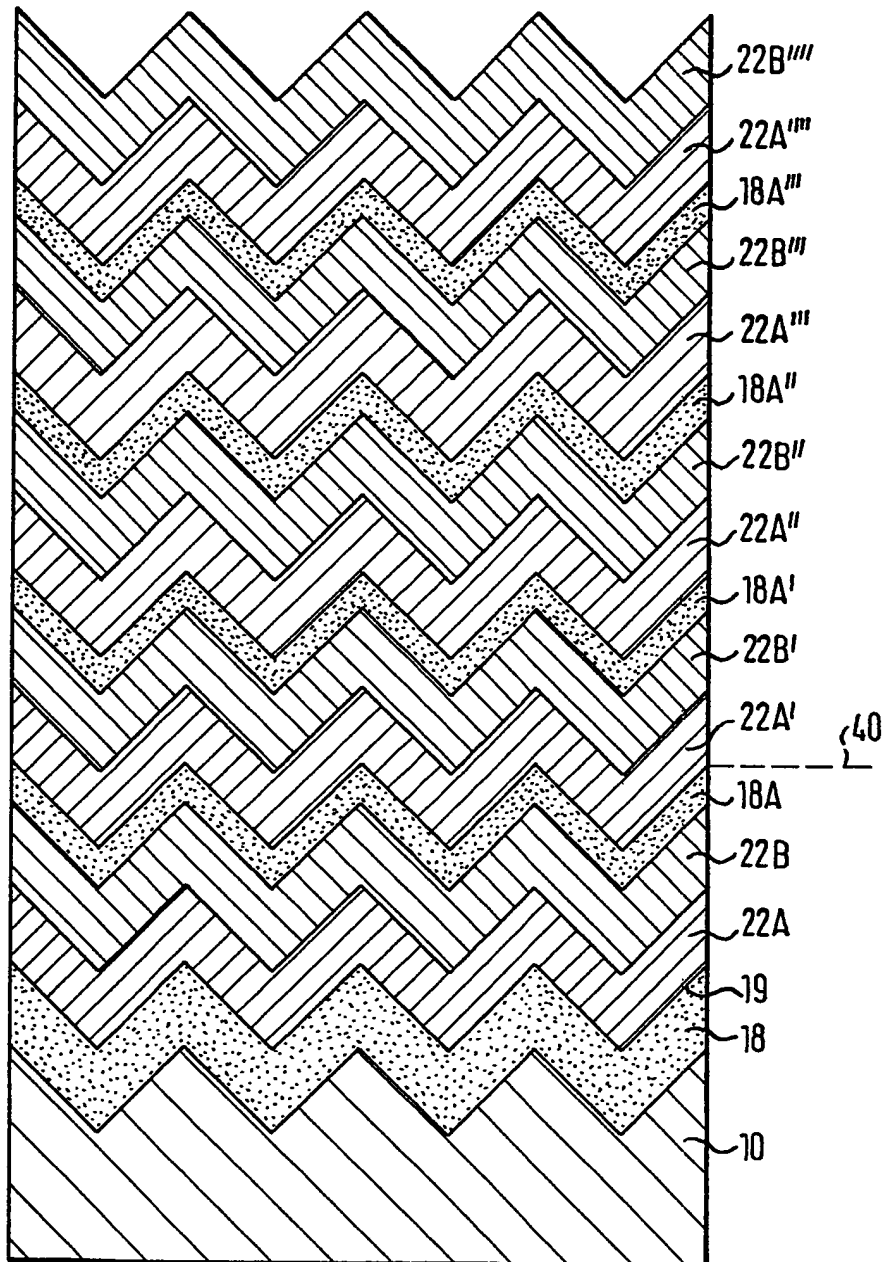


FIG. 6

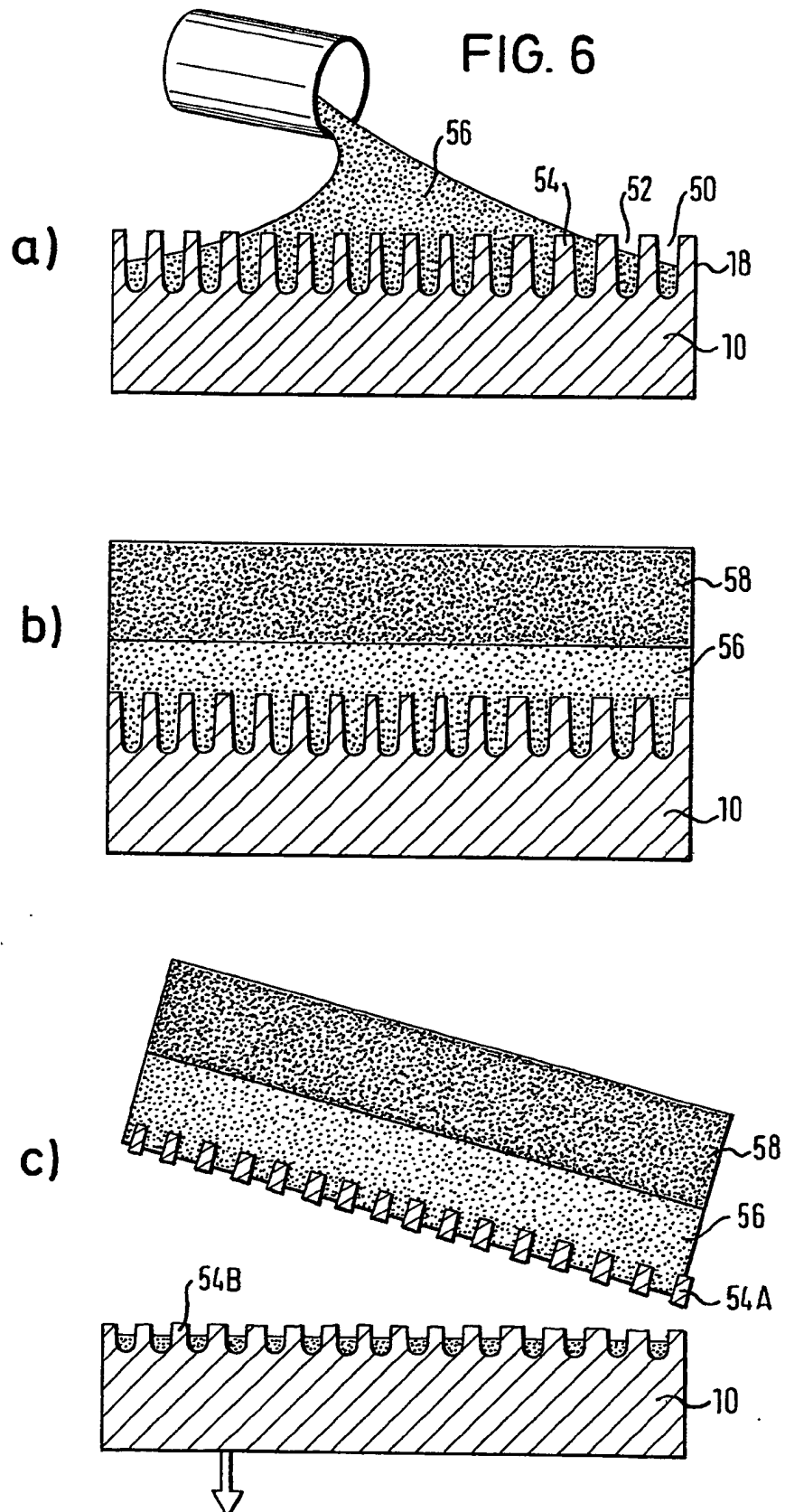


FIG. 7

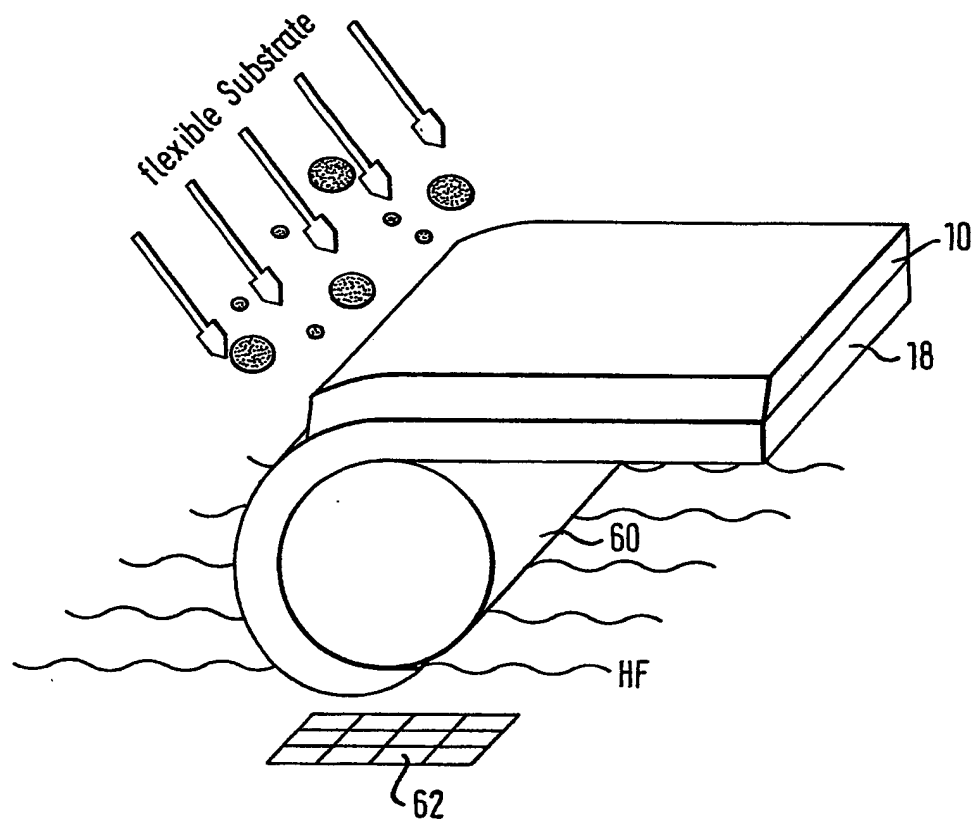


FIG. 8

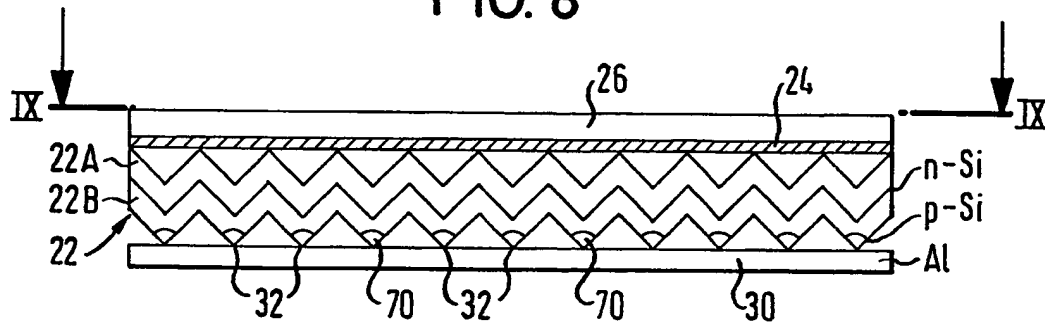


FIG. 9

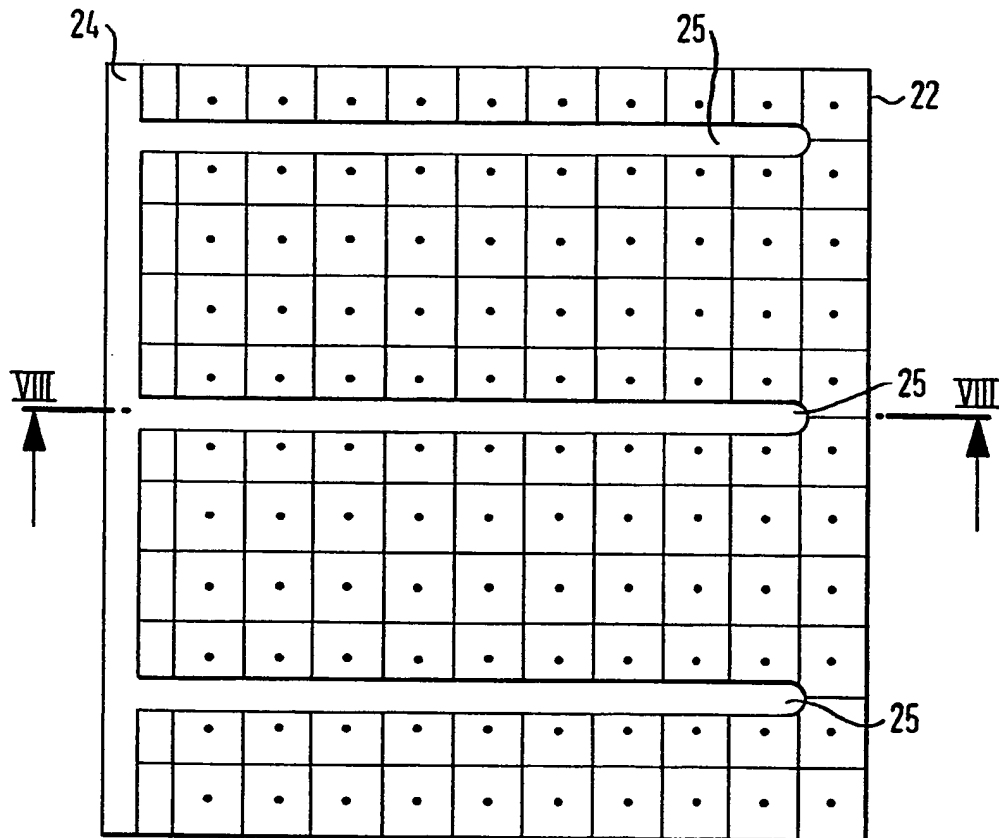


FIG. 10

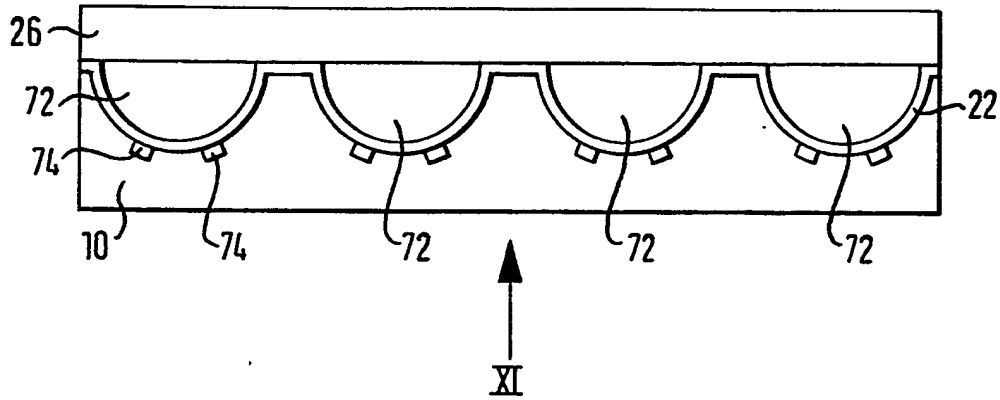


FIG. 11

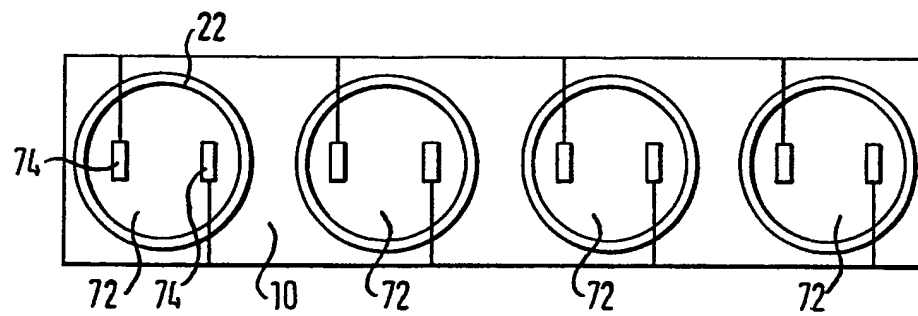


FIG. 12A

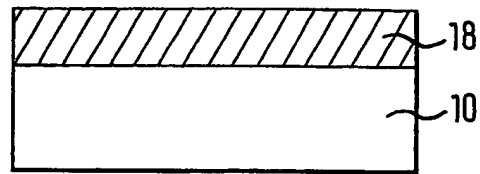


FIG. 12B

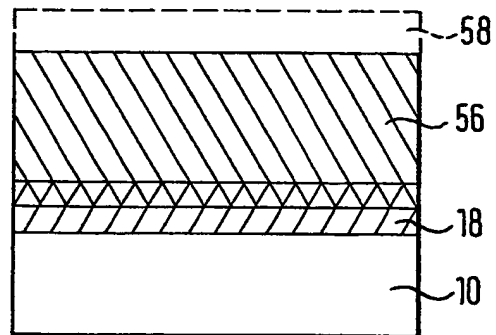


FIG. 12C

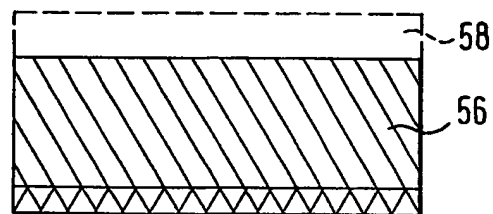


FIG. 12D



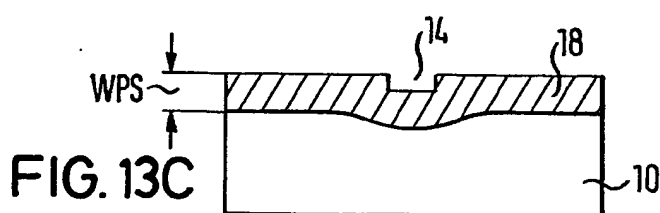
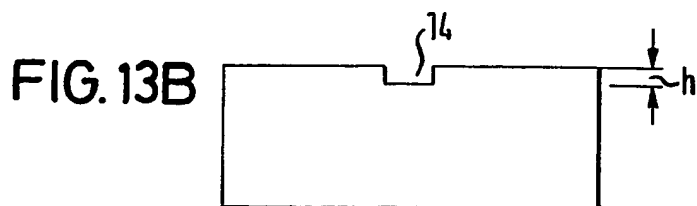
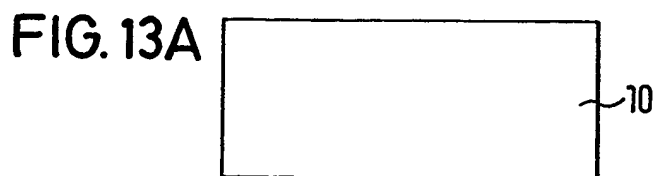


FIG. 13G

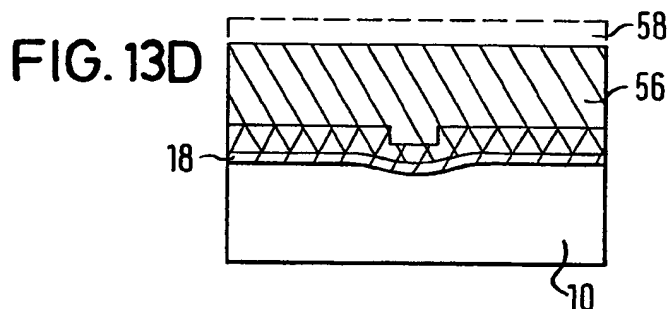
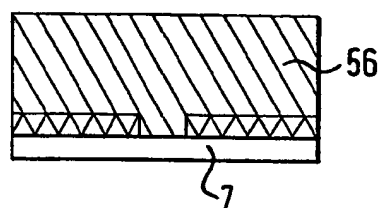


FIG. 13H

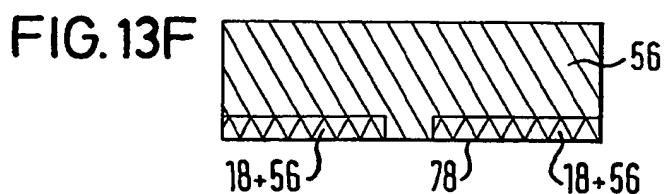
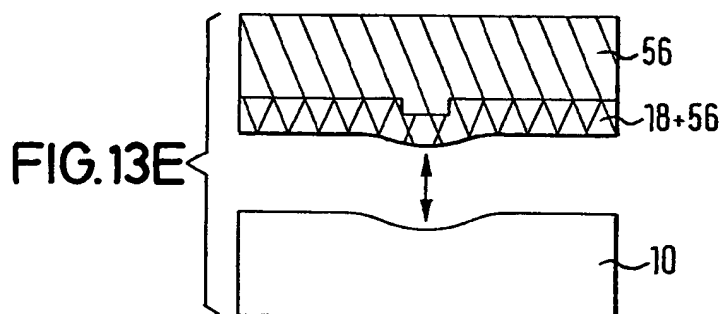
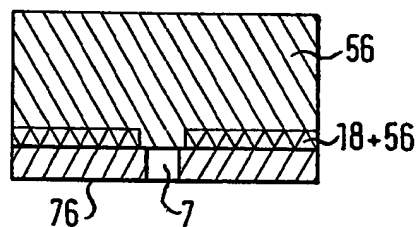


FIG. 14

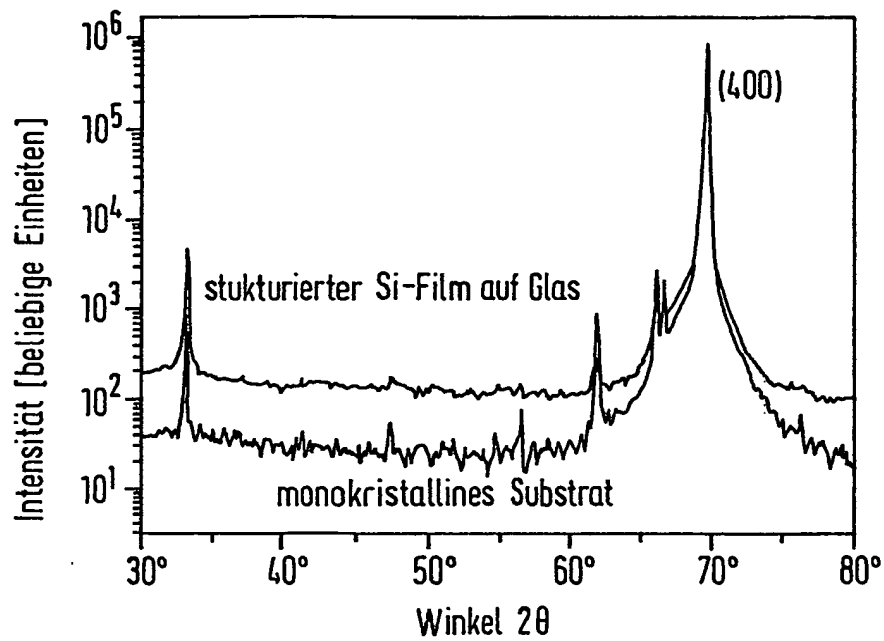


FIG. 15

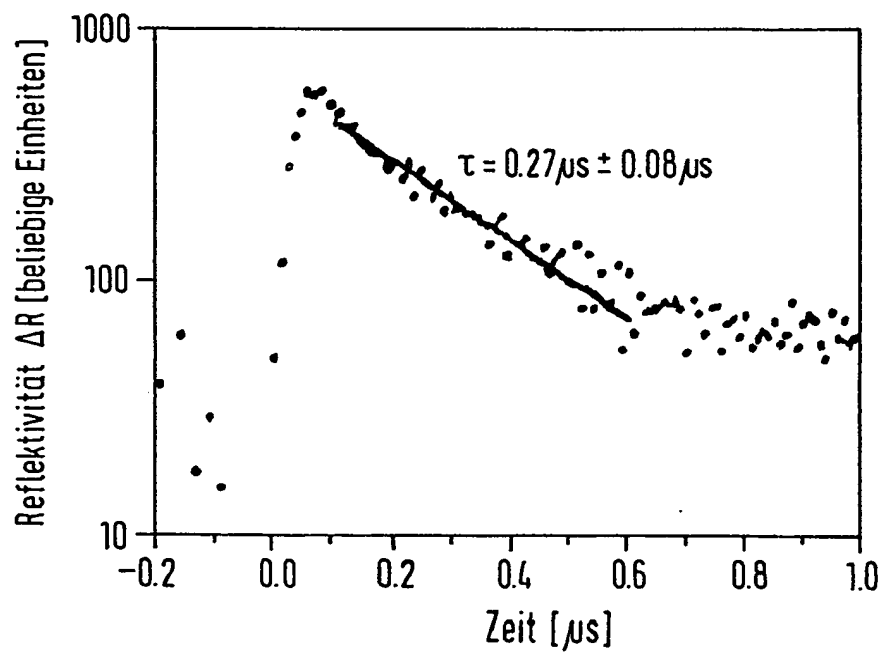


FIG. 16

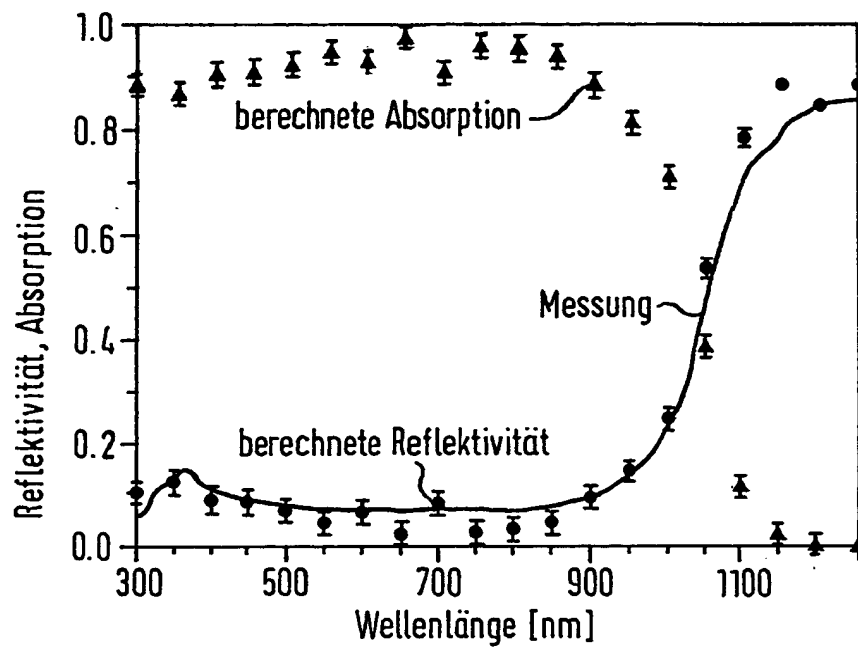


FIG. 17

